



Universidade de Aveiro
Ano 2008

Departamento de Ambiente e Ordenamento

Pedro Miguel Caldeira
Ideias

Influência da matéria volátil na combustão de
biomassa em leito fluidizado



Pedro Miguel Caldeira **Influência da matéria volátil na combustão de**
Ideias **biomassa em leito fluidizado**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Luís António da Cruz Tarelho, Professor Auxiliar, e co-orientação do Prof. Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais, Carlos e Fernanda, sempre presentes; à minha irmã Inês e também à Maryline, por todo o apoio.

“Um espinho de experiencia vale mais que uma selva de inteligência” Luís Sancho

o júri

presidente

Professor Doutor António José Barbosa Samagaio
Professor Associado do Departamento de Ambiente e
Ordenamento da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho
Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e
Ordenamento da Universidade de Aveiro
(orientador)

Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos
Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e
Ordenamento da Universidade de Aveiro
(co-orientador)

Professor Doutor Carlos Manuel Coutinho Tavares de Pinho
Professor Associado da Faculdade de Engenharia da
Universidade do Porto

Agradecimentos

Agradeço ao Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro (orientador), pela disponibilidade, dedicação, ensino, instrução, partilha de experiência e auxílio prestado durante toda a duração do presente trabalho e ao Prof. Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro (co-orientação), pela disponibilidade, ensino e orientação. Quero também fazer notar um agradecimento muito forte ao Daniel dos Santos Félix das Neves, Mestre em Energia e Gestão do Ambiente, actualmente a fazer Doutoramento na área da gaseificação, por toda a ajuda e auxílio prestados à realização deste trabalho. Não podia de modo algum, deixar de agradecer também à minha família, pais e irmã, pelo apoio que desde sempre me vêm prestando, não deixando nunca de me apoiar nas minhas decisões. Quero também agradecer à Maryline o apoio a dedicação e compreensão que nunca me faltaram, que desde o início de tudo esteve sempre ao meu lado. Gostaria também de agradecer a todos os professores, que ao longo do meu percurso académico, me apoiaram e aconselharam, não só a nível escolar, mas também a nível pessoal. Um agradecimento especial aos amigos que fiz para a vida, durante todos estes anos de jornada académica e pela forma como sempre nos mantivemos unidos, em todos os momentos por que passámos.

Palavras-chave

Biomassa, combustão, pirólise, desvolatilização, matéria volátil, leito fluidizado borbulhante.

Resumo

O presente trabalho surge no sentido da compreensão da influência que a matéria volátil tem na combustão de biomassa em leito fluidizado. Para a compreensão deste fenómeno, foi implementado um modelo de desvolatilização, um modelo de balanço mássico e um modelo de balanço de energia. Foi também construída uma base de dados sobre pirólise, visto este ser o processo fulcral nas reacções de combustão. A base de dados surge com o objectivo de tentar perceber, como evoluem os produtos derivados de pirólise, em função dos diferentes parâmetros operatórios. Esta apresenta-se como uma ferramenta essencial para efeitos de modelização da combustão. Foram realizadas experiências de combustão no reactor piloto de leito fluidizado, com pellets de resíduos florestais e co-combustão de lama biológica com carvão. Destas retiraram-se elações relativamente à distribuição da combustão da biomassa e da influência que o teor em matéria volátil tem na combustão de biomassa. Foi também construído um modelo de balanço de massa e de energia, para se perceber como se faz a distribuição da combustão da biomassa.

Como culminar de todos estes estudos levados a cabo, verificou-se que a matéria volátil tem uma influência muito significativa na combustão de biomassa em leito fluidizado borbulhante. Isto é devido ao facto de aproximadamente 70% da massa do combustível ser matéria volátil, o que leva a que a grande maioria do calor libertado aconteça no *freeboard*. Esta característica específica dos combustíveis, com elevado teor de matéria volátil, faz com que na fase densa no reactor, o leito, exista uma fracção reduzida de combustível a ser oxidado, ou seja, pouco calor a ser libertado, quando comparado com um combustível como o carvão com um baixo teor em matéria volátil. Assim sendo, as superfícies de transferência de calor, devem ser preferencialmente colocadas na zona inferior do *freeboard* onde a libertação de calor é mais intensa. A altura do leito pode também ser reduzida a uma altura mínima, que permita manter um reservatório de calor para garantir que as reacções químicas continuem estáveis e reduzir, assim, a produção de resíduos a partir do leito.

Keywords

Biomass, combustion, pyrolysis, devolatilization, volatile matter, bubbling bed combustor.

Abstract

The present work gives some extra comprehension about the volatile matter influence during biomass combustion in the bubbling fluidized bed (BFB) combustor's.

In order to add a better understanding on this phenomena it was implemented a mass and energetic balance model to the BFB as well as desvolatilization one for the solid fuel particles. It was also build a database about biomass pyrolysis. This topic represents in the combustion process an important role. Thus, this database appears to be the primary goal on the derived products evolution of biomass pyrolysis and studies the main operational parameters variation. From the theoric point of view, the database presented is a fundamental tool on the combustion process and on the modeling effects. Moreover, from the practical one it was made some experiments on the experimental facility of the bubbling fluidized bed reactor.

The first experiment defined how the energy and gas products distribution were made in the combustor. Therefore, it was biomass residues called pellets.

In the second experiment a different mud's proportion mixture from wastewater treatment and coal was used. This aimed to understand the distribution profile temperature and gas products was made thought the variation of volatile matter content.

Concluding, one verified that the volatile matter has got great relevance in the biomass' combustion. This is due to the fact that the biomass is composed by 70% of volatile matter. This characteristic influences the biomass combustion because the major percentage of heat that is being release in homogeneous phase, on the bottom of the freeboard zone. As a result, there exists a low combustion fraction of the material in the bed. Therefore, the main heat surfaces must be installed in the bottom zone of the freeboard, where the heat produced is more intensive. The bed height can be also diminished to a height that might sustain a heat reservoir to stabilize the chemical reactions, so the residues' production can be reduced.

Índice

Índice	i
Índice de tabelas	i
Índice de figuras	iii
Nomenclatura	v
Capítulo 1.	1
1.1. Introdução	1
1.1.1. Disponibilidade da biomassa para fins energéticos	3
1.2. Oportunidades da biomassa para fins energéticos	5
1.3. Combustão da biomassa em leito fluidizado	5
1.3.1. Características de combustão	7
1.3.1.1. Composição de biomassa	8
1.3.1.2. Poder calorífico da biomassa	8
1.3.1.3. Emissão de poluentes	9
1.3.2. Problemas associados à combustão da biomassa em leito fluidizado	9
1.3.3. Vantagens e desvantagens da combustão de biomassa em leito fluidizado	11
1.4. Objectivo	12
Capítulo 2.	15
2.1. Fenómenos associados à combustão de biomassa: secagem, pirólise, desvolatilização e combustão	15
2.2. Aquecimento da partícula	16
2.2.1. Modelos de aquecimento	17
2.2.2. Modelo adoptado	18
2.3. Secagem	20
2.4. Pirólise	20
2.4.1. Desenvolvimento de uma base de dados sobre pirólise/desvolatilização de biomassa	23
2.4.1.1. Apresentação e discussão dos resultados de dados sobre a influência da temperatura na pirólise de biomassa	26
2.4.1.2. Produção de vários compostos voláteis	29
2.4.1.3. Poder calorífico do carbonizado, gases e alcatrões	30
2.4.1.4. Conteúdo em carbono, hidrogénio e oxigénio do carbonizado e alcatrões	32
2.4.1.5. Evolução de rácios para as várias espécies voláteis	33

2.4.2.	Modelos de pirólise	34
2.4.3.	Modelo adoptado	37
2.4.4.	Resultados do modelo	39
2.4.5.	Comparação dos resultados com a base de dados sobre produtos de pirólise	42
2.5.	Formação do carbonizado	44
2.6.	Combustão dos voláteis	44
Capítulo 3.		47
3.1.	Infra-estrutura experimental	47
3.2.	Alimentação de biomassa	48
3.3.	Sistema de arrefecimento	48
3.4.	Caracterização de combustíveis	49
3.4.1.	Caracterização físico-química	49
3.5.	Frequência de ocorrência em massa	51
3.6.	Leito do reactor	52
3.7.	Calibração dos alimentadores de biomassa	52
3.7.1.	Calibração com sensor de carga	54
3.8.	Alimentação de ar	57
Capítulo 4.		59
4.1.	Balanço mássico	59
4.1.1.	Composição ponderal do combustível	59
4.1.2.	Composição do ar de combustão	60
4.1.3.	Consumo estequiométrico de oxigénio	60
4.1.4.	Excesso de ar	61
4.1.5.	Equações de cálculo do balanço mássico	62
4.2.	Ensaio experimentais	62
4.3.	Resultados experimentais e análise de dados	62
4.3.1.	Combustão de pellets de resíduos florestais	62
4.3.1.1.	Perfis axiais de temperatura e pressão	63
4.3.1.2.	Perfis axiais de concentração de gases	64
4.3.1.3.	Efeito do excesso de ar no perfil de temperatura e composição nos gases de exaustão	68
4.3.2.	Co-combustão de lamas biológicas e carvão	70
4.3.2.1.	Perfis axiais de temperatura e pressão	71
4.3.2.2.	Perfis axiais de concentração de gases	71

Capítulo 5.	73
5.1. Modelo de balanço mássico	73
5.1.1. Descrição do modelo	74
5.1.2. Modelo de balanço mássico Vs valores experimentais	82
5.2. Balanço de energia	84
5.2.1. Transferência de calor em leitos fluidizados	86
5.2.2. Perfis axiais de temperatura no reactor obtidos pelo balanço de energia	95
Capítulo 6.	99
6.1. Conclusões	99
6.2. Sugestões para trabalhos futuros	101
Referências	103
Anexo A	Erro! Marcador não definido.
Anexo B	Erro! Marcador não definido.
Anexo C	Erro! Marcador não definido.
Anexo D	Erro! Marcador não definido.
Nomenclatura do anexo D	Erro! Marcador não definido.

Índice de tabelas

Tabela 1-1. Produção de biomassa florestal	4
Tabela 1-2. Disponibilidade do potencial de biomassa	4
Tabela 1-3. Potencial disponível de resíduos da floresta e da indústria transformadora de madeira, para produção de energia	4
Tabela 1-4. Efeito das propriedades do combustível na operação do leito fluidizado (adaptação de Basu, 2006)	10
Tabela 2-1. Valores dos coeficientes para o cálculo da viscosidade do ar	19
Tabela 2-2. Intervalos para os parâmetros de operação para os diferentes processos de pirólise	21
Tabela 2-3. Resumo de algumas substâncias presentes nos alcatrões derivados da pirolise	21
Tabela 2-4. Modelos matemáticos de desvolatilização descritos na literatura (constantes cinéticas e outros dados sobre os modelos podem ser encontrados na literatura)	37
Tabela 2-5. Valores de energia de activação (E_i), constante pré-exponencial (k_{0i}) e produção (V^*) usados no modelo de desvolatilização	38
Tabela 2-6. Valores dos coeficientes de correlação encontrados para obtenção de produção de gases voláteis na janela de temperatura de [900 a 1170] K	42
Tabela 3-1. Caracterização química dos combustíveis a utilizados	49
Tabela 3-2. Distribuição de ocorrência em massa para os dois tipos de biomassa	52
Tabela 3-3. Distribuição de ocorrência em massa para o carvão	52
Tabela 4-1. Condições operatórias para os ensaios com pellets de biomassa florestal	63
Tabela 4-2. Condições operatórias para os ensaios de co-combustão de lama e carvão	70
Tabela 5-1. Distribuição da combustão dos produtos pirolíticos pelos vários compartimentos do RPLF	82
Tabela 5-2. Coeficientes da Eq 3-50 (adpatado de Incropera & DeWitt, 1985)	92
Tabela 5-3. Equações do balanço de energia para os vários compartimentos do reactor	93
Tabela 5-4. Temperaturas obtidas através do modelo de balanço de energia para o ar no tubo de admissão de ar secundário e biomassa bem como para o permutador de calor	96
Tabela 1A. Dados para o cálculo da velocidade terminal de uma partícula de biomassa (d_p - diâmetro de partícula; $\rho_{particula}$ - massa volúmica; g - aceleração da gravidade; P - pressão)	Erro! Marcador não definido.
Tabela 2A. Perfil de temperaturas usado para o cálculo da velocidade terminal de uma partícula	Erro! Marcador não definido.
Tabela 3A. Tabela de cálculo de velocidade terminal para uma partícula de biomassa ($\mu_{gás}$ - viscosidade o gás; G_a - número de Galileu; u_t - velocidade terminal)	Erro! Marcador não definido.
Tabela 1B - obtidos de tempo e massa em função do indicador para a biomassa florestal	Erro! Marcador não definido.

Tabela 2B - Valores obtidos de tempo e massa em função do indicador para a lama proveniente da ETAR da PORTUCEL, para redutor de velocidade usado no motor de 1/20 **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 3B - Valores obtidos de tempo e massa em função do indicador para a lama de ETAR da RENAULT (não usada nos ensaios), para redutor de velocidade usado no motor de 1/20 **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 4B - Valores obtidos de tempo e massa em função do indicador para o carvão betuminoso, para redutor de velocidade usado no motor de 1/40 **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 1C. Valores calculados para a razão mássica actual de oxidante em relação ao combustível (W_a) e de razão mássica estequiométrica de oxidante em relação à mistura de combustível (W_s) **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 2C. Cálculo da razão de ar por massa de biomassa **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 3C. Cálculo da quantidade de biomassa a admitir al leito fluidizado para um caudal de ar de combustão de 250 l/min **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 4C. Cálculo da composição elementar ponderada para os elementos químicos considerados para o cálculo do balanço mássico **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 5C. Valores calculados para a razão mássica estequiométrica de oxidante em relação à mistura de combustível (W_s) **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 6C. Valores calculados para a razão mássica actual de oxidante em relação ao combustível (W_a) **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 7C. Cálculo da razão de ar por massa de biomassa **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 8C. Cálculo da quantidade de biomassa a admitir al leito fluidizado para um caudal de ar de combustão de 250 l/min **Erro! Marcador não definido.**

Índice de figuras

Figura 1-1. Percentagem de carbono (C), hidrogénio (H), oxigénio (O) e azoto (N) em base seca sem cinzas presentes na biomassa.....	8
Figura 1-2. Teor de cinzas (bs) Vs poder calorífico superior de vários tipos de biomassa.....	9
Figura 2-1. Fases de decomposição de uma partícula de biomassa (adaptação de Scala, 1997)	15
Figura 2-2. Evolução da temperatura de uma partícula de biomassa quando colocada num meio a 1200 K segundo o modelo desenvolvido	20
Figura 2-3. Esquema síntese dos produtos derivados da pirólise de uma partícula de biomassa.....	22
Figura 2-4. Esquema dos produtos e usos da pirólise de biomassa (adaptação de Raveendran & Ganesh, 1996)	23
Figura 2-5. Produção de carbonizado orgânico (kg carbonizado org /100 kg biomassa bssc) em função da temperatura (K).....	26
Figura 2-6. Produção de alcatrões (kg alcatrões /100 kg biomassa bssc) em função da temperatura (K)	27
Figura 2-7. Produção gás total (kg gás/100 kg biomassa bssc) em função da temperatura (K).....	27
Figura 2-8. Produção de líquidos (água e todos os produtos orgânicos condensáveis; kg líquidos prod/100 kg biomassa bssc) em função da temperatura (K)	28
Figura 2-9. Produção de água (kg água prod/100 kg biomassa bssc) em função da temperatura (K)	29
Figura 2-10. Libertação de diferentes gases voláteis (kg gás i/100 kg biomassa bssc) em função da temperatura (K)	30
Figura 2-11. Poder calorífico inferior dos produtos derivados de pirólise (carbonizado, alcatrões e gás) (MJ /kg gás) em função da temperatura (K) (o gás é seco e limpo)	31
Figura 2-12. Conteúdo em carbono, oxigénio e hidrogénio no carbonizado (kg j/100 kg carbonizado) em função da temperatura (K).....	32
Figura 2-13. Conteúdo em carbono, oxigénio e hidrogénio nos alcatrões (kg j/kg alcatrões) em função da temperatura (K).....	33
Figura 2-14. Rácios de gases voláteis em função da temperatura (K)	34
Figura 2-15. Esquema simplificado do modelo de desvolatilização aplicado.....	38
Figura 2-16. Resultados obtidos de perda de massa total (%) e de formação de gás total (%) em função da temperatura (K) a partir do modelo de desvolatilização desenvolvido.....	40
Figura 2-17. Resultados obtidos da evolução da libertação de compostos voláteis (kg gás i/kg biomassa) e temperatura (K) em função do tempo (s) a partir do modelo de desvolatilização desenvolvido	40
Figura 2-18. Resultados obtidos de produção (kg i/kg biomassa) de gases voláteis em função da temperatura (K) a partir do modelo de desvolatilização desenvolvido	41
Figura 2-19. Resultados obtidos de produção (kg i/kg biomassa) de gases voláteis em função da temperatura (K) no intervalo de [900 – 1170] K a partir do modelo de desvolatilização desenvolvido	41
Figura 2-20. Produção de diversos gases voláteis obtidos pelo modelo desenvolvido e pela base de dados apresentada anteriormente em função da temperatura (K).....	43
Figura 2-21. Representação gráfica do perfil de temperatura do carvão e biomassa no reactor piloto de leito fluidizado (adaptado de. Tarelho, 2001.e Tarelho et al, 2005).....	45

Figura 2-22. Perfil de co-combustão de lama biológica e carvão (adaptação de Tarelho & Matos, 2002).....	46
Figura 3-1. Reactor piloto de leito fluidizado e sistemas auxiliares.....	47
Figura 3-2. À esquerda a imagem do reservatório de carvão e lama e à direita o reservatório de pellets.....	48
Figura 3-3. Esquema da instalação do reactor piloto de leito fluidizado (inserir legenda).	50
Figura 3-4. Aspecto macroscópico das lamas biológicas (a), pellets de resíduos de biomassa florestal (b) e carvão betuminoso (c).....	51
Figura 3-5. Caudal mássico (kg/h) em função do valor do indicador do controlador de velocidade para os alimentadores de lama biológica da ETAR da PORTUCEL (a), carvão betuminoso (b) e pellets de biomassa florestal (c).....	53
Figura 3-6. Peso (g) em função da diferença de potencial (Volt) medido na saída analógica do sensor de carga.	55
Figura 3-7. Dados obtidos do sensor de massa para diferentes posições do indicador	55
Figura 3-8. Curva de calibração do alimentador de biomassa florestal.....	56
Figura 3-9. Comparação dos dados obtidos da calibração manual com a calibração efectuada com sensor.....	57
Figura 3-10. Curvas de calibração dos rotâmetros de ar primário e secundário, com os respectivos coeficientes das rectas de regressão linear. (Adaptação de Tarelho, 2001).....	57
Figura 4-1. Perfis axiais de pressão e temperatura no RPLF.....	64
Figura 4-2. Queda de partículas de biomassa pelo tubo de admissão ao leito fluidizado	67
Figura 4-3. Perfis axiais de concentração de NO, CO ₂ , CO e O ₂ (legenda de acordo com a Tabela 4-1)	68
Figura 4-4. Influência do excesso de ar no perfil de temperaturas (legenda da figura de acordo com a Tabela 4-1).....	68
Figura 4-5. Concentração de CO ₂ , O ₂ , hidrocarbonetos expressos como CH ₄ , CO e NO nos gases de exaustão (legenda da figura de acordo com a Tabela 4-1).	69
Figura 4-6. Perfis axiais de temperaturas para as diferentes condições de co-combustão (legenda de acordo com a Tabela 4-2)	71
Figura 4-7. Perfil axial de concentração de NO, CO ₂ , CO e O ₂ para as diferentes condições de co-combustão legenda de acordo com a Tabela 4-2).....	72
Figura 5-1. Esquema da divisão do leito fluidizado em compartimentos para efeitos de aplicação do modelo de balanço mássico	73
Figura 5-2. Modelação dos quatro diferentes cenários considerados para a combustão de gases voláteis e carbonizado nos diferentes compartimentos do RPLF (da esquerda para a direita e depois para baixo: cenário1,2,3,4), bem como dos dados experimentais obtidos para a queima de pellets. Legenda (cores indicam os dados e o modelo): O₂ (modelo balanço mássico) , CO₂ (modelo balanço mássico) , O₂ (ensaio experimentais) , CO₂ (ensaio experimentais)	83
Figura 5-3. Esquema de uma secção com entrada e saída de fluxos energia de uma secção do leito fluidizado.....	85
Figura 5-4. Divisão do leito fluidizado em compartimentos para efeitos do balanço de energia.....	85
Figura 5-5. Modelação do perfil de temperatura dos quatro diferentes cenários considerados para a combustão de gases voláteis e carbonizado nos diferentes compartimentos do RPLF (da esquerda para a direita e depois para baixo: cenário1,2,3,4), bem como dos dados experimentais obtidos para a queima de pellets.	95

Nomenclatura

		Unidades
A_p	- área da partícula	m^2
k_{0i}, k_{0i}		
A_s	- área de uma superfície permutadora	m^2
C_d	- coeficiente de arrasto	(-)
c_{ps}	- capacidade calorífica dum sólido a pressão constante	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
$c_{p,biomassa}$	- capacidade calorífica da biomassa	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
D	- dimensão característica da partícula	m
d_p	- diâmetro da partícula do leito	m
Da	- segundo número de Damkhöler	(-)
E_a	- energia de activação	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
E_{in}	- energia que entra na fronteira do sistema	J
E_{out}	- energia que sai na fronteira do sistema	J
\dot{E}_{in}	- quantidade de energia que entra por unidade de tempo na fronteira do sistema	$J.s^{-1}$
\dot{E}_{out}	- quantidade de energia que entra por unidade de tempo na fronteira do sistema	$J.s^{-1}$
$\dot{E}_{in,c_{i+1}}$	- quantidade de energia que entra por unidade de tempo no compartimento j	$J.s^{-1}$
$\dot{E}_{out,c_{i+1}}$	- quantidade de energia que entra por unidade de tempo no compartimento j	$J.s^{-1}$
\dot{E}_{out,w, c_j}	- quantidade de energia que sai por unidade de tempo do compartimento j por transferência de calor pela parede	$J.s^{-1}$
g	- aceleração da gravidade	$m.s^{-2}$
Ga	- número de Galileu	(-)
\dot{G}_{ar}	- caudal molar de ar de combustão	$kmol\ ar.s^{-1}$
$\dot{G}_{j, A}$	- caudal molar de j no ar de combustão compartimento j	$kmol\ j.s^{-1}$
\dot{G}_{H_2O, F, c_j}	- caudal molar de H_2O no compartimento j proveniente da secagem da biomassa	$kmol\ H_2O.s^{-1}$
$\dot{G}_{H_2O, volat\ c_j}$	- caudal molar de H_2O no compartimento j da queima dos compostos voláteis	$kmol\ H_2O.s^{-1}$
$\dot{G}_{H_2O, carbn\ c_j}$	- caudal molar de H_2O no compartimento j da queima do carbonizado	$kmol\ H_2O.s^{-1}$
\dot{G}_{j, c_j}	- caudal molar de j que sai do compartimento j	$kmol\ j.s^{-1}$
\dot{G}_{gases, c_j}	- caudal molar de gases no compartimento j	$kmol\ gases.s^{-1}$
g_k	- frequência de ocorrência em massa	(-)
$\dot{G}_{fg, c_{j-1}}$	- caudal de gases de combustão que entra no compartimento j, vindo compartimento j-1	$kg.s^{-1}$
$\dot{G}_{fg, c_{j+1}}$	- caudal de gases de combustão que sai do compartimento j	$kg.s^{-1}$
$\dot{G}_{O_2, carbn, c_j}$	- caudal molar de O_2 que oxida o carbonizado no compartimento j	$kmol\ O_2\ c_j.s^{-1}$
$\dot{G}_{O_2, volat, c_j}$	- caudal molar de O_2 que oxida os voláteis no	$kmol\ O_2\ c_j.s^{-1}$

	compartimento j	
h_p	- coeficiente de transferência de calor por convecção para a partícula	$J.s^{-1}.K^{-1}.m^{-2}$
h_r	- coeficiente de transferência de calor por radiação entre o leito e uma superfície nele imersa	$J.s^{-1}.K^{-1}.m^{-2}$
$h_{global,leito}$	- coeficiente global de transferência de calor	$J.s^{-1}.K^{-1}.m^{-2}$
$h_{w,l}$		$J.s^{-1}.K^{-1}.m^{-2}$
h_{conv}	- coeficiente de transferência de calor por convecção natural	$J.s^{-1}.K^{-1}.m^{-2}$
h_{pack}	- coeficiente de transferência de calor na camada de partículas em contacto com a superfície	$J.s^{-1}.K^{-1}.m^{-2}$
h_0		$J.s^{-1}.K^{-1}.m^{-2}$
h_{cond}	- coeficiente de transferência de calor por condução	$J.s^{-1}.K^{-1}.m^{-2}$
h_{conv}	- coeficiente de transferência de calor por convecção	$J.s^{-1}.K^{-1}.m^{-2}$
h_{rad}	- coeficiente de transferência de calor por radiação	$J.s^{-1}.K^{-1}.m^{-2}$
k_w	- coeficiente de transferência de calor entre o leito e as paredes do reactor	$J.s^{-1}.K^{-1}.m^{-2}$
k_{c1}	- condutividade térmica da primeira camada de isolamento do reactor	$J.s^{-1}.K^{-1}.m^{-1}$
k_{c2}	- condutividade térmica da segunda camada de isolamento do reactor	$J.s^{-1}.K^{-1}.m^{-1}$
k_e^0	- condutividade térmica efectiva da emulsão considerando uma camada de gás estagnada	$J.s^{-1}.K^{-1}.m^{-1}$
k_{ew}^0	- condutividade térmica efectiva da emulsão numa fina camada adjacente à superfície permutadora de calor	$J.s^{-1}.K^{-1}.m^{-1}$
k_g	- condutividade térmica do gás	$J.s^{-1}.K^{-1}.m^{-1}$
k_s	- condutividade térmica do sólido	$J.s^{-1}.K^{-1}.m^{-1}$
k_f		$J.s^{-1}.K^{-1}.m^{-1}$
L_e	-comprimento equivalente	m
$n_{i,volat}$	- razão de i que deriva da combustão dos compostos voláteis	kmol i.kg volat ⁻¹
$n_{i,carb}$	- razão de i que deriva da combustão de carbonizado	kmol i.kg carb ⁻¹
m_k	- massa por tamanho de partículas	kg
\dot{m}	- caudal de biomassa, na calibração dos alimentadores	kg.s ⁻¹
\dot{m}_{carb, c_j}	- caudal de carbonizado que entra ou sai do compartimento j	kg carb c _j .s ⁻¹
\dot{m}_{volat, c_j}	- caudal de voláteis que entra ou sai do compartimento j	kg volat c _j .s ⁻¹
$\dot{m}_{carb,burn,c_j}$	- caudal de carbonizado a ser oxidado no compartimento j	kg carb c _j .s ⁻¹
$\dot{m}_{volat,burn,c_j}$	- caudal de voláteis a ser oxidado no compartimento j	kg volat c _j .s ⁻¹
\dot{m}_{biom}	- caudal de biomassa que é alimentado ao leito	kg F.s ⁻¹

M_j	- massa molar do componente gasoso j	kg j.kmol j^{-1}
M_i	- massa molar do elementos químico i	kg i.mol i^{-1}
Nu	- número de Nusselt	(-)
n_{bw}	- frequência das bolhas na vizinhança duma superfície permutadora de calor	s^{-1}
Pr	- número de Prantle	(-)
PCI	- poder calorífico inferior	MJ.kg i^{-1}
PCS	- poder calorífico superior	MJ.kg i^{-1}
P_{CO_2}	- pressão parcial do CO_2	Pa
Q_{ar}	- caudal de ar	Kg ar.s^{-1}
Re	- número do Reynolds	(-)
Re_t	- número do Reynolds terminal da partícula	(-)
Re_t	- número de Reynolds correspondente à velocidade terminal de uma partícula	(-)
$Re_{p,mf}$	- número de Reynolds de uma partícula às condições de mínima fluidização	(-)
R^*	- constante dos gases perfeitos	$8,314 \text{ J.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
r_1, r_2, r_3, r_4	- raio das diferentes camadas de materiais desde o interior do reactor até à superfície externa do isolamento	m
T	- temperatura	K
T_G	- temperatura do gás que circunda a partícula	K
T_r	- temperatura da partícula no sentido radial	K
T_g	- temperatura do escoamento gasoso	K
T_s	- temperatura de uma superfície permutadora	K
u_0	- velocidade terminal de uma partícula de biomassa	m.s^{-1}
u_{ti}	- velocidade terminal da configuração de queda nºi (i=1,2,3)	m.s^{-1}
V_g	- volume de gás	m^3
V_i	- produção de gás volátil i	kg i.kg F^{-1}
V_i^*	- produção máximo de gás volátil i	
W_a	- razão mássica actual de oxidante em relação ao combustível	$\text{kg O}_2 \text{ actual.kg F}^{-1}$
W_e	- razão mássica estequiométrica de oxidante em relação à mistura de combustível	$\text{kg O}_2 \text{ estequiométrico.kg F}^{-1}$
$W_{v,A}$	- razão mássica do vapor de água no ar em base seca	$\text{kg H}_2\text{O.kg F}^{-1}$
$W_{w,F,bs}$	- razão mássica de água no combustível em base seca	$\text{kg H}_2\text{O.kg F}^{-1}$
$W_{w,F,btq}$	- razão mássica de água no combustível em btq	$\text{kg H}_2\text{O kg F}^{-1}$
W_w	- fracção mássica da água na biomassa	$\text{kg H}_2\text{O kg F}^{-1}$
$W_{C,bs}$	- fracção mássica de carbono no combustível em base seca	$\text{kg carbon.kg F}^{-1}$
$w_{j, bs}$	- fracção mássica do composto j na biomassa, bs	kg j. kg F^{-1}
$w_{i,F}$	- produção de compostos voláteis i	kg j. kg F^{-1}
$w_{j, btq}$	- fracção mássica do composto j na biomassa, btq	kg j. kg F^{-1}
$w_{j, bssc}$	- fracção mássica do composto j na biomassa,	kg j. kg F^{-1}

	bssc	
$w_{Z,F}$	- fracção mássica de cinzas na biomassa	kg. cinza. kg F^{-1}
$w_{\text{carb, prod, bssc}}$	- carbonizado orgânico produzido em base seca sem cinzas	kg. Carb org prod. kg F^{-1}
$w_{\text{carb org, prod}}$	- carbonizado orgânico produzido em base seca	kg. Carb org prod. kg F^{-1}
$w_{\text{carb, prod}}$	- carbonizado produzido	kg. Carb prod. kg F^{-1}
$w_{\text{carb,F}}$	- fracção mássica de carbonizado na biomassa	kg carbonizado. kg F^{-1}
$w_{j, \text{carb}}$	- fracção mássica de j que deriva do carbonizado	$\text{kg j. kg carb}^{-1}$
$w_{j, \text{carb, F}}$	- fracção mássica de j do carbonizado na biomassa	$\text{kg j}_{\text{carbonizado}} \cdot \text{kg F}^{-1}$
$w_{j, \text{volat}}$	- fracção mássica de j que deriva dos voláteis	$\text{kg j.kg volat}^{-1}$
w_{volat}	- fracção mássica de voláteis na biomassa	$\text{kg volat} \cdot \text{kg F}^{-1}$
$w_{i,\text{carb}}$	- fracção mássica de i que deriva da combustão do carbonizado	$\text{kg i. kg carb}^{-1}$
$w_{i,\text{volat}}$	- fracção mássica de i que deriva da combustão dos voláteis	$\text{kg i. kg volat}^{-1}$
$w_{j, \text{volat}}$	- fracção mássica de j que deriva dos voláteis	$\text{kg j.kg volat}^{-1}$
$w_{j, \text{volat, F}}$	- fracção mássica de j que deriva dos voláteis por kg biomassa	$\text{kg j volat.kg F}^{-1}$
$w_{i, \text{volat}}$	- fracção mássica de i produzido pela pirólise da biomassa	kg i.kg F^{-1}
w_w	- teor de humidade da biomassa	$\text{kg H}_2\text{O} \cdot \text{kg F}^{-1}$
$x_{\text{carbn, burn, c}_j}$	- fracção molar de carbonizado que é oxidado no compartimento j	$\text{kmol j convertido.kmol j convertível}^{-1}$
$x_{\text{volat, burn, c}_j}$	- fracção molar de voláteis que são oxidados no compartimento j	$\text{kmol j convertido.kmol j convertível}^{-1}$
$x_{\text{H}_2\text{O, libert, c}_j}$	- fracção de H_2O que é libertada no compartimento j	(-)
$Y_{s,j}$	- consumo estequiométrico de oxigénio	$\text{kmol de O}_2 \cdot \text{kmol de elemento}^{-1}$
$Y_{j,\text{volat}}$	- razão de j que deriva da combustão de voláteis	$\text{kmol j.kg volat}^{-1}$
$Y_{j,\text{carbn}}$	- razão de j que deriva da combustão de voláteis	$\text{kmol j.kg volat}^{-1}$
Y_j	- oxigénio estequiométrico para a oxidação de j	$\text{kmol O}_2 \cdot \text{kmol j.k}^{-1}$
y_{i, c_j}	- fracção molar do gás i à saída do compartimento j	$\text{kmol CO}_2 \cdot \text{s}^{-1} / \text{kmol gases.s}^{-1}$
$y_{i,A}$	- fracção molar do gás i no ar de combustão	$\text{kmol CO}_2 \cdot \text{s}^{-1} / \text{kmol gases.s}^{-1}$

Símbolos gregos:

α_g	- absorptividade da mistura gasosa	(-)
$\Delta\alpha, \Delta\epsilon$	- factor associado à redução da emissividade e absorptividade, quando o CO_2 e H_2O se encontram juntos numa mistura gasosa	(-)
α_{CO_2}	- absorptividade do CO_2	(-)

$\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$	- absorptividade do H_2O	(-)
ε_{g}	- emissividade da mistura gasosa	(-)
$\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}$	- emissividade do H_2O	(-)
$\varepsilon_{\text{CO}_2}$	- emissividade do CO_2	(-)
ε_{mf}	- porosidade, ou fracção de vazios no leito nas condições de mínima fluidização	(-)
ε_{mfw}	- fracção de vazios na camada de emulsão adjacente à superfície permutadora de calor	(-)
ε_{bw}	- fracção de volume ocupado pelas bolhas na vizinhança da superfície permutadora	(-)
ε_{nf}	- porosidade, ou fracção de vazios do leito nas condições de mínima fluidização	(-)
ρ_{g}	- massa volúmica do gás	kg.m^{-3}
ρ_{s}	- massa volúmica do sólido	kg.m^{-3}
ρ_{g}	- massa volúmica do gás	kg.m^{-3}
ρ_{g}	- massa volúmica do gás	kg.m^{-3}
ϕ_{s}	- esfericidade de uma partícula	(-)
μ	- viscosidade dinâmica de um fluido	$\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
φ_{w}	- razão entre a espessura do filme gasoso em redor dos pontos de contacto entre partículas no leito e o tamanho duma partícula, na vizinhança da superfície permutadora de calor	(-)
v_{ij}	- coeficiente estequiométrico do elemento químico i no composto j	

Lista de abreviações

A	ar de combustão em base seca
biom	biomassa
btq	base tal e qual
bs	base seca
bssc	base seca sem cinzas
burn	queimado
c_j	compartimento j (j=1,2,3,4,5,6,7)
carb	carbonizado
F	biomassa em base seca
i	componente gasoso: N_2 , CO_2 , O_2 , H_2O , $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, CH_4 , CO
j	elemento químico: C, H, O, S, N
volat	voláteis
RPLF	Reactor piloto de leito fluidizado

Capítulo 1.

1.1. Introdução

A utilização da biomassa para fins energéticos, acompanha a humanidade desde os seus primórdios. Foi graças à biomassa, que foi possível ao Homem afugentar os animais selvagens, cozinhar os seus alimentos, aquecer-se e moldar instrumentos de uso diário. O domínio da energia contida na biomassa permitiu então aos seres humanos, enormes evoluções não só a nível da qualidade de vida como a nível social e tecnológico.

A directiva 2001/77/EC contém uma definição de biomassa onde se transcreve o seguinte: segundo artigo, ponto b): “ «Biomassa», a fracção biodegradável de produtos e resíduos provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da silvicultura e das indústrias conexas, bem como a fracção biodegradável de resíduos industriais e urbanos.” O potencial da biomassa, como se pode ler em cima, inclui uma variedade muito ampla de materiais e é o único substituto orgânico renovável para o petróleo, Dermirbas & Arin (2002). Convirá referir, que neste trabalho, do significado global que o termo biomassa abrange, apenas irão ser estudados, materiais com proveniência florestal e de lamas de estações de tratamento de águas residuais (ETAR 's), para a produção de combustíveis, com vista a uma posterior valorização energética. (Apesar de os combustíveis fosseis: carvão, petróleo e gás natural serem provenientes da biomassa animal e os dois últimos da biomassa vegetal não constam da definição, pois, como é sabido, são o produto de milhões de anos de transformações químicas, e o seu ciclo de vida é desmedido em termos de tempo, quando comparado ao ciclo do carbono contido na biomassa, tratada neste trabalho, por isso estes são designados estes de combustíveis fosseis não renováveis).

A conversão de energia solar pela fotossíntese das plantas permite gerar a fonte de alimento para as plantas, e como tal a energia de suporte da vida animal no planeta. A quantidade de energia armazenada desta forma, pela fotossíntese, é enorme. Dos 10^{17} J de energia radiante no topo da atmosfera as plantas armazenam 0,02%, num total de $2 \cdot 10^{15}$ J. Na era pré-industrial, este tipo de energia era suficiente para todas as necessidades de energia da humanidade. Hoje em dia, a energia proveniente desta fonte, apenas consegue suprimir 6% das necessidades não alimentares de energia, Jenkins et al, (1998); e na maior parte os aproveitamentos são efectuados com níveis de rendimento térmico muito baixos, com pouco controlo dos parâmetros de operação e com a emissão de poluentes altamente tóxicos.

A matéria constituinte dos seres vivos, biomassa, desde sempre serve a humanidade nas suas necessidades de energia primária bem como de nutrição. Esta tem origem na conversão de energia solar por parte da fotossíntese das plantas, que cria a base da vida na Terra e exerce o sustento da vida animal, como já foi referido. Deste modo, a energia proveniente do sol é armazenada na biomassa através da conversão do dióxido de carbono presente no ar e na água dos lagos e oceanos, através da fotossíntese. Este processo, pelo qual os seres vivos auto-tróficos obtêm a sua energia, é também o principal gerador de oxigénio atmosférico. Assim, através da fotossíntese são formados os compostos constituintes da biomassa (celulose, lenhina, hemicelulose, açúcares, etc.). Estes são compostos altamente energéticos e a energia que acumularam é proveniente do Sol. Esta energia

liberta-se na respiração celular na presença de oxigénio ou no processo de combustão. Deste modo, a biomassa torna-se um imenso e descentralizado reservatório de energia, que cresce nos nossos jardins e está pronta a ser utilizada.

Do ponto de vista químico, a biomassa é um composto, constituído por uma mistura de hemicelulose, celulose e lenhina, com estruturas químicas e proporção de cada um dos constituintes condicionada pela variedade da biomassa. Na constituição da biomassa fazem também parte constituintes inorgânicos, que geralmente se referem como cinza, que normalmente se encontra no intervalo de 1-15%, e em especial nos resíduos agrícolas poderá ir até 25%. Na cinza encontram-se metais alcalinos como potássio, cálcio, sódio, sílica, fósforo, cloro e manganésio. Em comparação com o carvão, o teor em carbono é inferior, situando-se entre 40-50% em base seca sem cinzas. Este tipo de material é rico em matéria volátil e oxigénio. Uma das vantagens do uso de combustíveis derivados de biomassa é o baixo teor em azoto e enxofre. O baixo teor destes elementos químicos traz portanto, maiores benefícios ambientais relativamente ao uso de combustíveis fósseis, pois a emissão de gases derivados destes compostos é causadora de problemas ambientais, no património edificado, a curto ou médio prazo na economia regional, onde o problema se verifica. Não esquecer que a biomassa não contribui para o efeito de estufa, pois a quantidade de carbono libertado é a mesma do carbono fixado aquando da fotossíntese. A queima de biomassa é, portanto, neutra do ponto de vista do ciclo do carbono.

Os combustíveis derivados de biomassa, apresentam características muito particulares, pelo que diferem em larga medida do carvão. Essencialmente porque este tipo de combustível apresenta um enorme teor em material volátil (tipicamente entre 50 a 70%), ou seja, compostos químicos com um elevado poder calorífico que se libertam quando este tipo de material é exposto a altas temperaturas. A biomassa apresenta também elevados teores em sais, cloro e cinzas, característicos da composição da matéria viva. Este conjunto de características, confere à biomassa um misto de especificidades que necessitam de um profundo conhecimento, para que o aproveitamento da energia contida neste material possa ser correctamente aproveitado. Nomeadamente, no que diz respeito às características dos reactores termoquímicos quanto à sua composição e dimensionamento, devido ao elevado teor em cloro e sais provocarem problemas de corrosão, bem como no que confere à localização e dimensionamento das superfícies de transferência de calor.

Quando no início do século XX, os combustíveis fósseis (carvão mineral, petróleo e gás natural), se tornaram baratos e amplamente acessíveis, a biomassa deixou de ocupar o lugar de destaque que sempre ocupou na vida da sociedade humana até à data. Esta nova fonte de energia trouxe o advento dos combustíveis baratos e acrescidos de uma maior comodidade. Estava então a viver-se uma mudança de paradigma energético. Nos dias de hoje, assistimos de novo a uma mudança de paradigma energético, impulsionada pela problemática da emissão de gases com efeito de estufa, derivada da queima de combustíveis fósseis, passando pelo aumento do preço dos combustíveis fósseis, impulsionado pela especulação e pela procura cada vez maior nos mercados por parte das economias emergentes, a dependência da economia mundial destes combustíveis torna-se gravosa. As reservas deste tipo de combustíveis começam a escassear e a ressaca do petróleo far-se-á abater de um modo violento. Como tal e depois do susto dos anos 70, aquando da segunda grande crise económica do século XX, houve uma clara preocupação na procura de alternativas de produção de energia. Assim sendo a conversão termoquímica da biomassa (pirólise, gaseificação, combustão) é uma das formas, não nucleares, de produção de energia mais promissoras no futuro.

A produção de combustíveis a partir de biomassa será, num futuro próximo uma alternativa cada vez mais usada em todo o mundo, para a produção de energia, pois é uma fonte de energia renovável e garante a sustentabilidade dos recursos energéticos. Em Portugal, o interesse neste tipo de fonte de energia é óbvio, visto que 38% da área do território nacional é coberto por floresta (biomassa florestal), o que irá permitir com alguma certeza, e com uma adequada gestão dos recursos, retirar imensos proveitos para o país. A biomassa pode ser usada para produção combinada de calor e electricidade e pode, também, ser usada na produção de gás síntese, produção de hidrogénio, produção de biocombustíveis, entre outros.

A biomassa é portanto, uma importante reserva de energia e que até recentemente, ocupou um lugar de destaque como a fonte de energia predilecta do Homem. Convém relembrar, que nos dias de hoje e apesar de nos países ocidentais o uso de combustíveis fosseis ser um dado adquirido, existem milhões de pessoas espalhadas pelo mundo, que usam para cozinhar alimentos e para quais quer outros usos necessários, a biomassa como fonte de energia. Porque como é sabido, esta está presente em praticamente todo o lado, é fácil de obter e existe uma renovação do stock anual disponível. Apesar de muitos milhões de pessoas contarem com esta fonte de energia para sobreviverem, a disponibilidade de biomassa não é suficiente para alimentar a necessidade “glutanesca” de uma sociedade viciada em energia, como inevitavelmente a nossa é. Como tal, é forçosamente necessário para alimentar os consumos alarves e crescentes de energia da nossa sociedade, socorrer-mos dos combustíveis fósseis. Porém, a biomassa não poderá deixar de fazer parte e deve adquirir um papel relevante no “mix” energético do nosso mundo, pois não nos podemos esquecer que esta é uma fonte de energia gratuita e limpa. Exemplo disso mesmo é a disponibilidade de biomassa na China, que ronda 670 milhões de toneladas/ano co-produzidos pela agricultura, derivadas na sua maioria de palha de arroz (220 M toneladas/ano), de milho (170 M toneladas/ano), resíduos derivados da produção de algodão e bagaço (40 M toneladas/ano). Torna-se então importante notar, que os novos peões no gigantesco jogo da economia, tomem partido deste tipo de combustível, para que pelo menos numa pequena parte dos seus consumos, se faça uso deste combustível. Em Portugal estima-se que exista uma disponibilidade de biomassa de 3,5 M toneladas/ano (Patrão, 2007 – Fórum para a competitividade).

1.1.1. Disponibilidade da biomassa para fins energéticos

Segundo o Fórum das Energias Renováveis para Portugal (Gonçalves et al, 2002) o potencial de disponibilidade dos vários tipos de biomassa para fins energéticos oferece, actualmente, um vasto campo de utilização deste recurso endógeno e renovável em Portugal. Nas Tabela 1-1; Tabela 1-2 e Tabela 1-3, pode constar-se as quantidades indicadas de biomassa derivada de resíduos de madeira, de acordo com a sua proveniência, diferenciando a produção da efectiva disponibilidade da biomassa florestal em Portugal.

Tem-se verificado que é muito complicado quantificar a produção de biomassa resultante de um conjunto de actividades agrícolas, das quais se destacam os resíduos provenientes da indústria do vinho, das podas das árvores de fruto, o potencial decorrente das podas dos olivais e do bagaço da azeitona. Contudo, as oportunidades resultantes da transformação industrial, quer das frutas e de frutos secos devem ser conhecidas, pois não deverá ser complicado contabilizar estas quantidades em ambiente industrial, porém tal não foi possível obter. Já a problemática da gestão dos resíduos provenientes do sector avícola permitiu fazer um levantamento das quantidades produzidas, por

este sector industrial. Deste modo, foi possível registar a existência de 600 mil toneladas/ano, permitindo deste modo, antever uma oportunidade de valorização energética desses resíduos, depois de ultrapassados os problemas operacionais, associados à queima dos mesmos.

Tabela 1-1. Produção de biomassa florestal

Tipo de resíduo	Quantidade (M toneladas/ano)
Matos (incultos)	4,0
Matos (sob-coberto)	1,0
Produção de lenhas	0,5
Ramos e bicadas	1,0
Total	6,5

(Adaptação de Gonçalves et al, 2002)

Tabela 1-2. Potencial de biomassa

Tipo de resíduo	Quantidade (M toneladas/ano)
Matos	0,6
Biomassa proveniente de áreas ardidas	0,4
Ramos e bicadas	1,0
Total	2,0

(Adaptação de Gonçalves et al, 2002)

Tabela 1-3. Potencial disponível de resíduos da floresta e da indústria transformadora de madeira, para produção de energia

Proveniência dos resíduos	Quantidade (M toneladas/ano)
Floresta	2,0
Indústria transformadora de madeira	0,2
Total	2,2

(Adaptação de Gonçalves et al, 2002)

Tento em conta a disponibilidade total a nível nacional, é permitido concluir que a disponibilidade de diversas formas de biomassa, são suficientes para viabilizar durante a corrente década, cerca de 200 MWe de potência eléctrica, estimada com base na directiva europeia 2001/77/CE de promoção da geração de energia eléctrica a partir de fontes renováveis. De referir, que sempre que possível deverá optar-se não pela geração única de electricidade, mas sim considerar opções de cogeração e trigeração, não esquecendo obviamente que este tipo de soluções carece de uma aproximação ao mundo industrial.

1.2. Oportunidades da biomassa para fins energéticos

Além de ser um recurso renovável, a biomassa é também uma interessante reserva de energia para a produção de produtos sintéticos através dos produtos resultantes da pirólise e gaseificação. A madeira, por exemplo, oferece vantagens especiais para a produção de variadíssimos produtos derivados de pirólise e gaseificação (combustíveis líquidos e gasosos), pois apresenta um baixo conteúdo em enxofre e azoto. Deste modo, a biomassa é essencialmente considerada como um recurso apto para a conversão termoquímica, podendo esta ser efectuada em fornos industriais e instalações de co-geração existentes, centrais termoeléctricas já existentes, bem como em novas centrais e unidades energéticas com base em novas tecnologias. As principais tecnologias para a conversão da biomassa são: carbonização da biomassa para a produção de carvão, gaseificação, pirólise, extracção super-crítica¹ de fluídos para a produção de líquidos, liquefacção de biomassa a produtos líquidos, hidrólise da biomassa a açúcar e etanol, digestão anaeróbia para produção de produtos gasosos, combustão directa de biomassa para produção de electricidade, co-combustão de biomassa e carvão e conversão de biomassa a metanol e etanol para motores de combustão interna, (Demirbas, 2004). Torna-se por isso evidente, que as oportunidades de negócio relacionadas com esta actividade, colocam-se não só ao nível da rede de recolha e transporte dos recursos, mas também na capacidade de em Portugal se gerarem novas tecnologias dedicadas a estes recursos. Para tal, devem criar-se novos mecanismos de endogeneização para a indústria nacional deste tipo de conhecimento científico. Não se pode olvidar, que a produção de energia a partir da biomassa, é um óptimo meio para a produção descentralizada de energia, designadamente em Portugal, que poderá ser usada para colmatar falhas no abastecimento devido ao aumento de procura de energia, bem como aumentando o leque de procedências disponíveis, tornando o abastecimento mais seguro e ambientalmente mais aceitável.

Apesar de não se ter conseguido apurar com a precisão desejada, a produção actual de energia, com base nas diferentes formas de biomassa utilizadas pela indústria, face à capacidade instalada nas suas instalações térmicas e de co-geração, segundo a divisão de Estatística da Direcção Geral de Energia, existiam em Portugal desde 1999, 441 MWe instalados com base no conceito de biomassa, tendo a produção global de energia atingido nesse ano no que respeita à biomassa 80 873 TJ.

1.3. Combustão da biomassa em leito fluidizado

A conversão de combustíveis sólidos em leito fluidizado deu os primeiros passos na Alemanha, num processo de Winkler para a gaseificação de carvão em 1922. Apesar de já nesta altura existirem alguns investigadores a operar com este tipo de reactor, apenas entre os anos 50 e 60 foi possível operar reactores de leito fluidizado de forma económico e ambientalmente aceitável, em processos de combustão/gaseificação com carvão, Scala (1999). Actualmente, a tecnologia é

¹ A extracção super-crítica tem que ver com o facto de o poder de solubilização de um solvente ser tanto maior quanto mais denso o solvente for. Portanto a cima e nas proximidades do ponto crítico, basta apenas um pequeno aumento de pressão para produzir um grande aumento do poder de solubilização do solvente. É esta característica, bastante peculiar de um fluido supercrítico, que constitui o princípio fundamental do processo de extracção super-crítica; p.e.: extracção da cafeína do café e do chá, regeneração de carvão activo, precipitação de polímeros, etc., Kiran & Brennecke, 2001

bem dominada, apesar de existirem restrições, nomeadamente no que diz respeito ao uso de diferentes tipos de combustível, como aqueles que apresentam um elevado teor em cinzas, pois em muitas situações as cinzas derivadas deste tipo de combustível apresentam características que fazem com que estas fundam na gama de temperaturas de funcionamento do leito, o que provoca problemas de segregação do leito e impede a fluidização do mesmo, alterando as características físicas no leito, com consequências para a performance reactor leito fluidizado borbulhante.

Num passado recente, tem vindo a verificar-se que este tipo de reactores é excelente para o tratamento e aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos (Mukadi & Legros) e de lamas derivadas de ETAR's (Tarelho *et al*, 2002; Ogada & Werther,), bem como para a produção de calor e de vapor para gerar energia eléctrica. Os resíduos provenientes do tratamento de águas (lamas) podem ser queimados sozinhos ou co-queimados com carvão, sendo normalmente a última opção a mais usada, devido ao poder calorífico deste tipo de material, não ser o ideal. Assim sendo, a queima deste tipo de resíduo, é alternativa para a eliminação desta tipologia de resíduos e para a mitigação da emissão de gases com efeito de estufa. Deste modo, este tipo de reactor apresenta-se como alternativa de queima e tratamento de resíduos, pois apresenta características excepcionais para a queima deste tipo de materiais. É muito versátil porque permite a queima de diversos tipos de combustíveis com características muito diferentes, apresenta elevadíssimas taxas de transferência de calor e de massa quando comparado com outros tipos de tecnologias de queima, o que permite uma conversão superior dos compostos químicos, bem como performances mais elevadas, esta tecnologia permite também a redução da emissão de alguns poluentes como os óxidos de azoto (NO_x ; pois a temperatura de operação é inferior ao comumente utilizado nos equipamentos mais comuns) e dióxido de enxofre (SO_2 ; porque é possível adicionar substâncias adsorventes no leito do reactor).

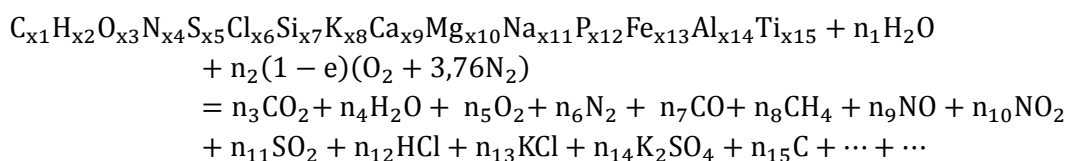
Um leito fluidizado é um reactor composto por uma câmara de combustão (*freebord*) e por um leito de matéria inerte particulada. Usualmente, este leito é composto por areia, cinzas e ou por um material adsorvente, como calcário ou dolomite para remoção de SO_2 . As principais funções do leito, além de poder remover compostos sulfúricos, têm o propósito de servir como reservatório de calor, para que as reacções químicas se processem com uma maior estabilidade. Um leito com as características indicadas em cima é igualmente um meio que propicia elevadas taxas de transferência de calor e de massa, quando comparado por exemplo a um reactor de grelha. Estas características devem-se às propriedades específicas da areia, que sendo um material de dimensões reduzidas e, devido ao facto de estar fluidizado, aumenta o contacto entre o material do leito e as partículas de combustível, melhorando, deste modo, as trocas de calor e de massa entre o leito, o gás de fluidização e as partículas de combustível. O leito de partículas aquando da operação é mantido em agitação vigorosa, por ar denominado de primário, que é injectado por meio de difusores no fundo do leito e que escoar no sentido ascendente. Para velocidades baixas do escoamento, o ar percola pelo leito e este permanece fixo, mas aumentando a velocidade, o leito expande-se e quando a força ascendente do ar iguala o peso do leito, atinge-se a situação mínima de fluidização. Portanto, para valores superiores à velocidade mínima de fluidização, tipicamente 1-2 m/s, o ar além de percolar escoar-se sobre a forma de bolhas, Tarelho, (2001).

Existem vários modos de operar leitos fluidizados. Estes podem ser operados em regime borbulhante (AFBC, atmospheric fluidized bed combuster), circulante (CFBC, circulating fluidized bed combuster) e mais recentemente (PFBC, pressurized fluidized bed combuster), encontrando-se este último ainda em fase de testes.

O sucesso alcançado pela combustão de biomassa em leito fluidizado deve-se em larga medida à grande flexibilidade que esta técnica permite, no que diz respeito à escolha do combustível. Particularmente, é possível neste tipo de sistemas, usar combustíveis com baixo conteúdo de energia, pois existe um elevado grau de mistura do combustível com os sólidos no leito, o que, como foi dito anteriormente, permite potenciar as reacções químicas. A operação com este tipo de reator permite uma redução muito significativa na emissão de poluentes no efluente gasoso resultante deste processo, como por exemplo compostos halogenados e de enxofre. Isto porque estes compostos prejudiciais para o ambiente, podem ser absorvidos “*in situ*”, bastando para isso a substituição ou adição ao leito de inertes de sílica, por pedra cal ou dolomite. Em alguns casos, as cinzas derivadas do processo, apresentam também características de adsorção. A emissão NO-térmico e o NO-fuel, decorrentes da combustão, são inferiores à de outros tipos de processos de combustão, por dois motivos: baixas temperaturas de operação (700-900°C) e pelo facto de a combustão poder ser realizada em estágios. Baixas são também as emissões de monóxido de carbono (CO) e de alguns hidrocarbonetos devido

1.3.1. Características de combustão

A combustão é um fenómeno complexo e que envolve simultaneamente transferência de massa e de calor, reacções químicas bem como caudais de fluidos. Uma reacção global da combustão da biomassa com o ar pode ser encontrada em Jenkins et al, 1998; e apresenta a seguinte forma:



Eq. 1-1

(Os parâmetros x_i , podem ser encontrados em Jenkins et al, 1998)

A fórmula geral apresentada para a biomassa (primeiro termo da equação química), inclui apenas quinze elementos, porém existem muitos outros, com real importância na combustão da biomassa. Entre esses elementos químicos encontram-se os metais pesados, que de um modo geral não se encontram em abundância na biomassa, mas que por algum motivo particular poderão estar presentes em concentrações expressivas e que devido à sua toxicidade, irão necessitar de uma atenção especial quanto à forma que deverão apresentar as cinzas e qual o seu destino final. O segundo termo diz respeito à humidade, que pode variar bastante dependendo da biomassa. O último termo da expressão, do lado dos reagentes representa o ar de combustão. Este encontra-se simplificado para apenas incluir os constituintes principais, azoto e oxigénio. A parte dos produtos é mais complexa e por esse motivo apenas se encontram figurados os produtos de combustão que ocorrem em maior quantidade e alguns dos gases que poderão causar maiores problemas operatórios (por exemplo: SO_2, HCl, KCl ; relacionados com incrustações ou corrosão) e ambientais (por exemplo: CO, CH_4, NO, NO_2). A combustão é portanto, ao contrário da maior parte das reacções bioquímicas e algumas termoquímicas, uma reacção não-selectiva, Jenkins et al, 1998;

que pretende reduzir uma dada matriz sólida de um combustível a um conjunto de produtos simples.

1.3.1.1. Composição de biomassa

A fotossíntese das plantas, produz um conjunto enorme de compostos químicos necessários para que estas se possam alimentar, crescer e reproduzir. Os principais componentes de biomassa incluem celulose, hemicelulose, lenhina, lípidos, proteínas, açúcares simples, hidrocarbonetos, cinzas e outros compostos minoritários. A abundância de cada um destes compostos está limitada à espécie de planta e ao tipo de tecido específico que nos possamos estar a referir. Porém, o uso da biomassa não é estrito à derivada de plantas. Existe pois um conjunto bastante alargado de tipos de biomassa (lamas de ETAR, resíduos industriais biológicos, etc.) dos quais pode ser convertidos termicamente. A combustão pode então ser aplicada à biomassa, tal como esta se encontra na natureza, bem como a derivados de reacções bioquímicas (p.e. fermentação). Apesar de a biomassa apresentar uma aparente diversidade de formas, é interessante de verificar na Figura 1-1 que a sua composição elementar se mantém constante independentemente do tipo de biomassa. Devido à sua estrutura de hidratos de carbono, a biomassa apresenta tipicamente entre 30 a 40% em base seca sem cinzas (bssc) de oxigénio. Contudo, o maior constituinte é o carbono, entre 45 a 57% bssc. Da constituição orgânica o hidrogénio é o terceiro maior constituinte e encontra-se em proporções entre os 5 e 6% em bssc. O azoto, o enxofre e o cloro encontram-se em percentagens inferiores a 1% em bssc.

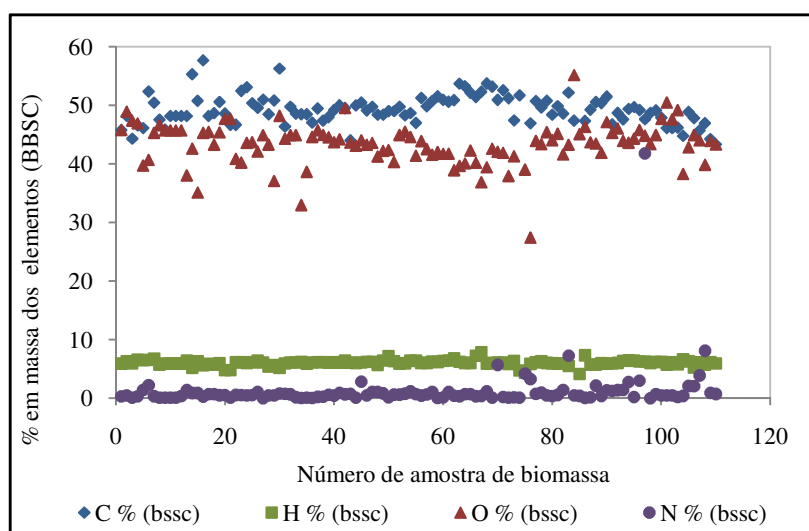


Figura 1-1. Percentagem de carbono (C), hidrogénio (H), oxigénio (O) e azoto (N) em base seca sem cinzas presentes na biomassa

1.3.1.2. Poder calorífico da biomassa

O modo “standard” de como é avaliado o conteúdo de energia de um combustível é o poder calorífico. Este pode ser expresso em poder calorífico superior (PCS) ou poder calorífico inferior

(PCI), dependendo da forma como a água se encontra nos produtos, ou seja, se esta se encontra em estado líquido ou gasoso, respectivamente.

Um dos factores mais condicionantes do poder calorífico de um combustível é a sua humidade, porque a evaporação da água é endotérmica, o que implica um consumo de energia.

Um facto curioso de verificar é que o teor em cinzas da biomassa está intimamente ligado ao poder calorífico desse mesmo material. Pode mesmo afirmar-se que existe uma dependência, entre o poder calorífico de um dado combustível e o seu conteúdo em cinza, como pode ver-se na Figura 1-2. Nesta figura, está representado o teor em cinzas em função do poder calorífico, que deriva de uma revisão da literatura de mais de 90 tipos de biomassa. Como pode verificar-se, através desta representação gráfica, é notória a dependência entre o teor em cinzas e o poder calorífico, ou seja, quanto maior for o teor em cinzas da biomassa menor será o seu poder calorífico.

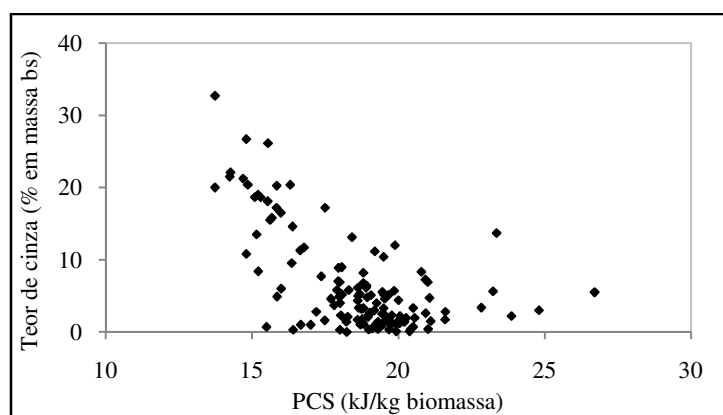


Figura 1-2. Teor de cinzas (bs) Vs poder calorífico superior de vários tipos de biomassa

1.3.1.3. Emissão de poluentes

A emissão de poluentes num sistema de combustão é algo de inevitável, todavia possível de gerir de modo à sua produção ser minimizada. Os poluentes formados vão desde matéria particulada, CO, hidrocarbonetos (HC), compostos orgânicos voláteis (COV's), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), óxidos de azoto (NO_x principalmente NO e NO_2), óxidos de enxofre (SO_x , principalmente SO_2). Podem ainda ocorrer a emissão de gases ácidos, metais pesados e eventualmente dioxinas e furanos (especialmente a partir de combustíveis derivados de resíduos (CDR) quando este tipo de combustíveis é produzido a partir de madeiras de demolição, muitas vezes com tintas e outros tipos de produtos de acabamento, contendo os metais pesados). Os poluentes como CO, HC, HAP e COV's derivam de uma combustão incompleta e podem ser controlados afinando a estequiometria e a mistura de ar com o combustível que está a ser usada.

1.3.2. Problemas associados à combustão da biomassa em leito fluidizado

Com o advento dos combustíveis alternativos e devido a estes ostentarem características bem diferentes dos convencionais, pois apresentam teores de matéria volátil e cinza elevados (90% de voláteis em massa (Sacala, 1997) e até 32% em cinza, Figura 1-2), levaram a considerar a forma

como os leitos fluidizados são operados. Os problemas críticos quando se opera um reactor de leito fluidizado com este tipo de combustível, dizem respeito à formação de aglomerados no leito (*slagging*), à corrosão das paredes do leito e de equipamentos de amostragem ou de monitorização, incrustações e problemas de alimentação da biomassa, Basu, 2006; (síntese na Tabela 1-4). Ao usar combustíveis com elevados teores de cinza, por vezes não ocorrem problemas de *slagging*, contudo nalguns casos, nomeadamente devido às propriedades das cinzas, verifica-se a formação de aglomerados no leito. Estes aglomerados formam-se devido essencialmente aos metais alcalinos que estão presentes nas cinzas, que fundem e se aglomeram às partículas do leito. Quando este arrefece, formam-se agregados com dimensões significativas, e apesar de o leito atingir novamente temperaturas que deviam levar a que estes fundissem novamente e se desfizessem, tal não acontece e estes impedem a fluidização normal do leito. Isto implica paragens na operação deste tipo de equipamentos com os elevados custos inerentes a uma instalação que use este tipo de equipamento.

Tabela 1-4. Efeito das propriedades do combustível na operação do leito fluidizado (adaptação de Basu, 2006)

Elementos no combustível	Problemas associados
Compostos alcalinos (sódio, potássio)	Aglomeração do leito; Corrosão a alta temperatura e incrustação às paredes e tubos;
Cloro	Corrosão a alta temperatura e incrustação às paredes e tubos; Emissão de HCl; Formação de dioxinas;
Metais pesados	Emissões; Corrosão da caldeira; Deposição das cinzas;
Enxofre	Emissões de SO ₂ ; Corrosão dos equipamentos quando se associa à água; Corrosão a alta temperatura, associado à razão (S/Cl)
Azoto	Emissão de NO _x ;

Para evitar este tipo de problema podem ser aplicadas diversas soluções: adição de aditivos (p.e. dolomite ou cal), pré-processamento do combustível, uso de materiais para o leito alternativos (p.e. substituição de uma parte do leito por óxido de ferro, feldspato, etc.), co-combustão com carvão, redução da temperatura de operação e a manutenção de níveis máximos de funcionamento substituindo em permanência o leito.

A corrosão que se pode verificar nas paredes de um reactor, que utilize como combustível a biomassa, deve-se à presença de cloro. Este está presente em todo o tipo de biomassa, porém em quantidades variáveis. O cloro ataca as paredes do reactor, pois forma uma associação corrosiva com o hidrogénio formado pela pirólise da matéria orgânica. O ácido clorídrico formado, se não se tomarem as providências necessárias para que os equipamentos de despoeiramento operem acima da temperatura de orvalho, irá condensar e provocar problemas de corrosão também nestes equipamentos. Os problemas de incrustações foram observados por Tarelho & Matos, (2002); durante ensaios de co-combustão de lamas biológicas com carvão. Neste caso foi observado um

aumento de incrustação nos equipamentos de amostragem, com o aumento da percentagem de lama a ser queimada, o que nunca foi verificado nos ensaios realizados com carvão.

A alimentação a um reactor de leito fluidizado borbulhante, como a outro qualquer equipamento de combustão, é um processo importantíssimo. A alimentação de combustível ainda se reveste de maior importância quando se fala em sistemas piloto para estudos científicos, visto que, um sistema de alimentação mal calibrado ou que não proporcione uma alimentação de combustível de modo regular, provoca oscilações de temperatura e oscilações nas concentrações dos diversos gases, como foi verificado por Martins & Fernandes, (2006). Deste modo, torna-se complicado obter uma condição estável para se poderem efectuar medições. O mesmo se passa num sistema à escala industrial, onde o problema se pode tornar sério se não existir um sistema de alimentação de combustível capaz de alimentar com a regularidade necessária, de modo a manter o processo de combustão em estado estacionário. Os sistemas de alimentação de combustíveis sólidos, incluem um conjunto de parafusos sem-fim, quando este opera em contínuo, ou por um conjunto de tapetes rolantes, quando este opera em regime de cargas.

A fim de uma melhor compreensão dos mecanismos que dominam a conversão de combustíveis com um alto teor de matéria volátil existe uma imensa variedade de combustíveis e todos apresentam propriedades distintas, o que complica o trabalho, pois a especificidade de cada combustível leva a que seja necessário um estudo aprofundado, para uma melhor compreensão dos mecanismos de combustão, de modo a minorar os problemas descritos anteriormente. Em particular, a biomassa usualmente apresenta um elevado grau de humidade, alto conteúdo em matéria volátil, heterogeneidade na sua constituição, porosidade elevada e não uniforme, baixa densidade e uma intrínseca reactividade. De todas as características, segundo Scala & Salatino, (2002) o conteúdo em matéria volátil e a taxa de libertação são de longe as particularidades mais importantes e de maior relevância a considerar. Isto porque a matéria volátil constitui a maioria do material e a sua libertação irá influenciar, não só a colocação das superfícies de transferência de calor, os mecanismos de formação de poluentes e a operação em segurança do leito fluidizado. De ter em conta, por outro lado, que o elevado teor em matéria volátil, faz com a contribuição da libertação de calor na fase homogénea seja consideravelmente superior aquando da queima de um combustível com um teor em matéria volátil inferior, o que enfatiza a importância da relação voláteis versus gás de fluidização, bem como de mistura versus processos de segregação. Derivado aos factos anteriormente descritos, o perfil de temperaturas dentro do reactor será bastante afectado, ou seja, com diferenças significativas quando comparado com outros perfis na queima de combustíveis fósseis (carvão). O produto remanescente ou carbonizado deixado pela desvolatilização apresenta uma estrutura incoerente e como tal os fenómenos de atrito das partículas serão maiores e a reactividade intrínseca deste tipo de material aumenta, alterando as condições de combustão do carbonizado, quando comparadas com as do carvão. Os aspectos anteriores são da maior relevância, pois implicam perda na eficiência de conversão de energia devido à ocorrência de partículas inqueimadas a saírem do reactor.

1.3.3. Vantagens e desvantagens da combustão de biomassa em leito fluidizado

Quando se opera com um determinado equipamento, é conveniente ter presente quais as suas limitações, de modo a poder tomar-se medidas, de modo a mitigá-las. Assim sendo, os leitos

fluidizados oferecem pontos positivos e negativos durante da sua operação (Levenspiel & Kunii, 1991). As vantagens que os leitos fluidizados apresentam incluem:

- a) A rápida mistura de sólidos conduz a um comportamento isotérmico das partículas por todo o reactor e portanto permite que a operação seja controlada de forma simples e em tempo real;
- b) Devido ao facto de existir uma boa mistura de sólidos, a resistência de todo o reactor à mudança de temperatura é muito grande. Responde de uma maneira não imediata a mudanças abruptas de condições operatórias e proporciona uma margem de segurança para excessos de temperatura que possam ocorrer devido a variações no combustível poderem proporcionar reacções fortemente exotérmicas;
- c) Permite a remoção do excesso de cinzas do reactor durante a operação;
- d) As taxas de transferências de massa e calor entre as partículas e o gás são muito elevadas quando comparando com outros tipos de reactor;
- e) A transferência de calor de uma partícula imersa no leito é muito elevada e como tal não é exigido que as partículas possuam grandes áreas superficiais;

As desvantagens que os leitos fluidizados apresentam incluem:

- a) Para reactores de leito fluidizado que operam com partículas finas no leito, existe ineficiência no contacto das partículas com o combustível, pois as condições de fluidização normais são alteradas. Este problema adquire especial relevância quando é necessária uma elevada conversão dos gases de reacção ou quando a exigência a necessidade de dar especial ênfase a uma reacção intermédia;
- b) A rápida mistura dos sólidos no leito leva a que o tempo de residência no reactor, não seja igual para todas as partículas. Para o tratamento de resíduos, onde é exigido um tempo de residência mínimo para todas as partículas, bem como uma elevada taxa de conversão, obter tais resultados torna-se uma missão com dificuldade acrescida. Usualmente, para mitigar este problema de performance, existem reactores que apresentam uma recirculação;
- c) Partículas de reduzido tamanho de combustível ou de resíduo podem ser elutriadas, ou seja, arrastadas com o escoamento gasoso. Estas, por condicionantes ambientais, legais ou de performance do sistema, deverão ser retornadas ao leito. Tal processo pode ser efectuado com o recurso a despoeiradores secos, nomeadamente ciclones;
- d) Fenómenos de erosão e abrasão, provocadas pelo atrito das partículas do leito, podem provocar problemas sérios aos componentes do reactor;

1.4. Objectivo

O principal objectivo deste trabalho centra-se em compreender a influência do teor em matéria volátil da biomassa, na queima em leito fluidizado borbulhante. Com este intuito, pretende-

se desenvolver um conjunto de trabalhos teóricos e experimentais que melhor ajudem a compreender os fenómenos que têm vindo a ser observados nos trabalhos experimentais, de combustão de biomassa.

Capítulo 2.

2.1. Fenómenos associados à combustão de biomassa: secagem, pirólise, desvolatilização e combustão

A combustão de biomassa apresenta diferenças significativas relativamente ao carvão, nomeadamente no que diz respeito, ao teor de matéria volátil. Deste modo, convém referenciar quais os processos envolvidos e as fases pelas quais um combustível com estas características passa quando é queimado no leito fluidizado.

A combustão da biomassa processa-se segundo determinados processos físico-químicos. Segundo Scala (1997) quando uma partícula é injectada do leito fluidizado, ocorrem um conjunto de quatro processos físico-químicos consecutivos (Figura 2-1).

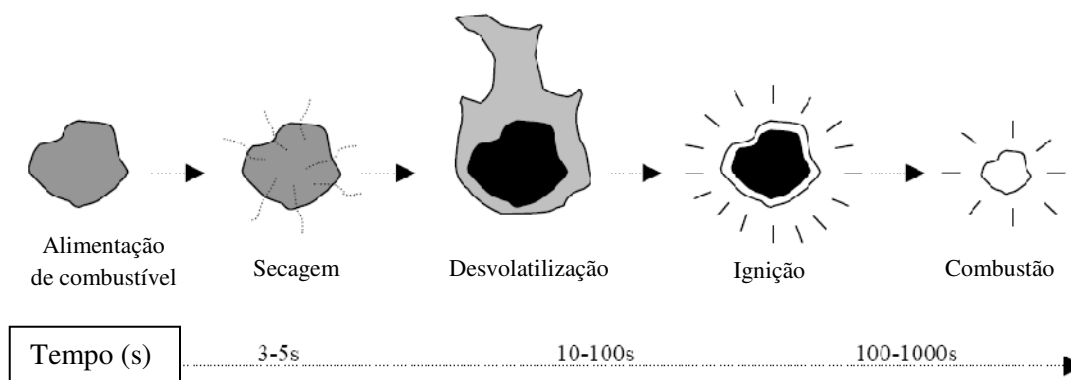


Figura 2-1. Fases de decomposição de uma partícula de biomassa (adaptação de Scala, 1997)

Em primeiro lugar, a partícula começa por aquecer e secar, quando atinge temperaturas entre a temperatura de admissão e os 200°C. Este é um processo endotérmico e normalmente acompanhado de diminuição de tamanho da partícula. Tipicamente, os tempos de secagem são muito reduzidos, alguns segundos. Seguidamente, entre a temperatura de 200-500°C, o combustível começa a desvolatilizar. A desvolatilização (ou pirólise) consiste na remoção de compostos ricos em hidrogénio e oxigénio da matriz sólida do combustível, pela degradação térmica da mesma acompanhada pela fragmentação do material. Este é um processo que ocorre devido à degradação térmica da biomassa, sendo a composição dos produtos gerados em função das condições operatórias: tipo de biomassa, tamanho das partículas, densidade das partículas no leito, velocidade de aquecimento, temperatura inicial e final, tempo de exposição e pressão (Tarelho, 2001). Esta fase ocorre num espaço de tempo compreendido entre 10 a 100s. Segundo Saastamoinen, (2006) a secagem e a desvolatilização são processos consecutivos que dependem do tempo (t) e do diâmetro da partícula (d). Considera também que existe um gradiente de temperatura dentro da partícula e que o tempo de pirólise pode ser estimado, calculando a temperatura no centro da partícula em função do tempo. Existe um conjunto de outros autores (Davidsson et al, 2004), que considera que em determinadas situações, poder-se-á considerar que a secagem ocorre ao mesmo tempo que a desvolatilização. Estes autores propõem que se defina um número de secagem, que é basicamente o número de Damköhler. Este número relaciona a cinética de desvolatilização com a velocidade de

secagem, que são controladas pela transferência de calor pela frente de secagem. Deste modo o número de secagem, Da , fornece uma informação temporal da relação entre a secagem e a desvolatilização. Este conceito, demonstrado experimentalmente, fornece a informação para a escolha do modelo a utilizar para modelizar o processo em estudo, pois permite decidir dependendo da dimensão do número. Se o Da for pequeno ($< 10^{-1}$) significa que a secagem e a desvolatilização terão de ser tratadas em separado. Se o número for próximo da unidade é necessária informação mais detalhada para a escolha do modelo. Quando o número de secagem é muito elevado ($> 10^2$), o modelo pode ser simplificado, porque a secagem e a desvolatilização ocorrem ao mesmo tempo.

A terceira fase compreende a queima dos voláteis que ardem em fase homogénea, uma parte acima do leito e uma dentro do leito. A localização da libertação dos voláteis e da combustão é de grande importância para o dimensionamento e a operação de um leito fluidizado, porque a combustão dos voláteis produz uma quantidade significativa do total do calor libertado.

A quarta e última fase diz respeito às partículas de carbonizado que são formadas aquando da libertação dos voláteis. O carbonizado é maioritariamente formado por carbono e cinzas. A sua constituição difere significativamente da partícula inicial em termos de constituição química, porosidade e massa volúmica. As reacções associadas à combustão deste material são heterogéneas. Esta combustão é influenciada pela transferência de calor e de massa de oxigénio nas bolhas do leito. Os tempos de combustão do carbonizado podem ser na ordem dos milhares de segundos. Não irá ser feita uma revisão aprofundada sobre a combustão do carbonizado, pois este assunto não entra no âmbito do assunto deste trabalho.

Na literatura pode ainda ser encontrada uma outra divisão para os processos que ocorrem durante a combustão de biomassa. Por exemplo Basu (2006), refere que a combustão se processa segundo um conjunto de quatro eventos consecutivos: aquecimento e secagem, desvolatilização e combustão dos voláteis, diminuição do tamanho da partícula e fragmentação primária, e ainda combustão do carbonizado e fragmentação secundária.

Em outro trabalho, este assinado por Saastamoinen e Richard (1996), os autores consideram que a desvolatilização é controlada pela transferência de calor, somente para partículas de biomassa grandes e consideram que a temperatura da superfície de uma partícula, à qual a secagem termina, pode exceder uma enorme influência na temperatura à qual a desvolatilização começa. Tal implica que a secagem e a pirólise, em algum momento, ou em todo o processo se sobreponham.

De notar portanto, que não existem diferenças significativas quanto ao modo de como a combustão da biomassa se processa. O que se verifica é que não existe um consenso acerca do momento em que se processa a secagem, pois existem autores que consideram que esta ocorre simultaneamente com a desvolatilização e outros consideram que estas fases deverão ser separadas.

2.2. Aquecimento da partícula

Para melhor compreender os fenómenos associados à libertação de voláteis, é importante conhecer os mecanismos de transferência de calor para as partículas de biomassa, pois a libertação deste tipo de compostos está intimamente ligada com o aquecimento da partícula.

Existe uma vasta literatura, em torno dos mecanismos de transferência de calor que dominam o aquecimento de partículas de carvão, e como tal poderia pensar-se em adoptar estes modelos à queima de biomassa. Porém, existem diferenças significativas em termos de propriedades físicas (densidade, porosidade, área específica das partículas, resistência à transferência de massa e calor, etc.), entre o carvão e a biomassa. Como tal, o trabalho desenvolvido para o estudo da transferência de calor para o caso do carvão não deverá ser aplicado à biomassa, pois devido a algumas diferenças entre estes dois tipos de materiais, o aquecimento de uma partícula de biomassa de certo que não irá ocorrer do mesmo modo que o de uma partícula de carvão. Não sendo possível aplicar os modelos de aquecimento de partículas desenvolvidos para o carvão, é necessário um aprofundamento do conhecimento das especificidades da biomassa durante este processo, para que com o rigor possível, se possa modelizar o seu aquecimento.

2.2.1. Modelos de aquecimento

As partículas de biomassa, apresentam tipicamente diâmetros muito superiores aos apresentados pelas partículas de carvão. Existem também parâmetros operacionais e ambientais a considerar, nomeadamente no que se refere à elutriação que poderá ocorrer às partículas de biomassa numa câmara de combustão. A biomassa apresenta uma densidade (300 a 500 kg/m³ não processada por exemplo como os pellets), que é consideravelmente inferior à do carvão (1500-1900 kg/m³) e como tal, as partículas deste material poderão ser arrastadas com o escoamento gasoso. Daqui deriva outro problema, relacionado com o tempo de residência das partículas no reactor, que, pelo facto poderem ser arrastadas com o escoamento gasoso, o seu tempo de residência acaba por ser muito pequeno, relativamente àquele que seria necessário para a sua conversão termoquímica. De relembrar que a biomassa apresenta também teores em matéria volátil e de heterogeneidade na constituição, superiores aos do carvão.

Existem várias formas de abordar os mecanismos pelos quais o aquecimento da biomassa se processa, durante a sua conversão termoquímica. Os autores Babu e Churasia, (2002); consideram que a transferência de calor se faz com base nos seguintes mecanismos: condução dentro da partícula (consideram também que existe convecção dentro dos poros da partícula, mas para simplificar excluem este mecanismo do modelo), convecção e radiação na superfície da partícula.

Uma outra forma de encarar o problema é dada por Bhorodwaj et al (2004), que consideram um modelo que assume que o aquecimento, a secagem e a desvolatilização ocorrem simultaneamente na partícula. Este modelo defende que a partícula é esférica e que a variação de massa e de temperatura ocorre na direcção radial. Estes autores consideram também que a resistência à transferência de massa e calor afecta significativamente a desvolatilização em partículas milimétricas (0,05-4mm), podendo estas resistências ser desprezadas para partículas de tamanhos inferiores. Assim sendo, estas resistências devem de ser incluídos nos modelos de aquecimento de partículas. Estes autores referem também, que o tamanho da partícula é o maior factor para determinar as limitações em termos de transporte de massa e transferência de calor.

Outros autores como Saastamoinen, (2006); sugere que nas distribuições granulométricas em que as partículas de biomassa normalmente se apresentam, não se pode considerar que uma partícula aquece toda ao mesmo tempo, como para o caso das partículas de carvão que normalmente apresentam uma granulometria inferior. Este autor considera que existe uma frente de

aquecimento da partícula, ou seja, forma-se um gradiente de temperatura dentro da partícula. Consequentemente, alguns autores (Antal e Varhegyi, 1995), utilizam nos seus estudos partículas mais pequenas, a fim de garantir números de Biot baixos, minimizando, deste modo, o gradiente de temperaturas dentro da partícula. Porém é necessário ter algum cuidado, pois a reacção de pirólise é endotérmica e assim sendo, poderá não existir energia suficiente para que se dê a decomposição termoquímica da biomassa. Existem modelos mais elaborados para modelizar o aquecimento de partículas de biomassa, que possuem uma gama de valores do número de Biot para os quais são válidos, porém a sua complexidade deixa-os fora deste trabalho.

Saastamoinen e Richard, (1996); apresentam um modelo de aquecimento unidimensional. Assumem a partícula homogénea e porosa, para permitir o rápido escape dos produtos voláteis. Consideram um termo para o calor acumulado, outro para o calor transportado por convecção e por radiação nos poros da partícula e também um termo para o arrefecimento provocado pela formação dos voláteis. Consideram que não existe água líquida na partícula, mas uma frente de secagem na direcção do núcleo da mesma.

2.2.2. Modelo adoptado

Apesar do enorme leque de modelos de aquecimento de partículas de combustível disponíveis, neste trabalho optou-se por simplificar e considerar que a partícula aquece toda ao mesmo tempo, ou seja, trata-se de uma partícula isotérmica. Dentro da partícula o mecanismo de aquecimento é por condução, significa isto que a partícula não tem poros e que o aquecimento pelo exterior se efectua por convecção e por radiação.

O modelo de aquecimento apresentado, é baseado no modelo de aquecimento proposto por Bharadwaj et al (2004) e foi desenvolvido para uma partícula de madeira. É um modelo simples e tem como pressupostos: i) que a partícula de biomassa aquece isotermicamente, ii) é homogénea em toda a sua constituição, iv) não apresenta poros, v) a matéria volátil liberta-se instantaneamente da partícula. O aquecimento da partícula é efectuado por convecção e por radiação no exterior da partícula, e no seu interior a transferência de calor faz-se por condução.

O aquecimento da partícula é descrito pela equação Eq 2-1. Como se pode verificar o modelo admite que a partícula é aquecida por dois mecanismos de transferência de calor. Por convecção e por radiação.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{h_p \cdot A_p \cdot (T_G - T) + \varepsilon \cdot \sigma \cdot A_p \cdot (T_r^4 - T^4)}{m \cdot c_{p,biomassa}}$$

Eq 2-1

A área superficial externa da partícula de biomassa é considerada com a designação de A_p . Para o efeito considerou-se que a partícula apresenta uma configuração esférica. A temperatura do gás, ou temperatura ambiente, na qual a partícula se encontra é designada como T_G ; e T representa a temperatura da partícula e T_r figura como o valor da temperatura na superfície da partícula, que por aproximação adquire no modelo, o mesmo valor de T_G . Para nomear a massa da partícula é representada por m , e $c_{p,biomassa}$ designa o calor específico da biomassa.

O símbolo de h_p refere-se ao coeficiente de transferência de calor por convecção e que é calculado recorrendo ao número de Nusselt:

$$Nu = \frac{h_p \cdot D}{k_f}$$

Eq 2-2

Que se pode obter determinar em função das condições do escoamento em torno da partícula e que k_f é a condutividade térmica do gás. Igualando à expressão Eq 2-3 referida por Bharadwaj et al (2004) retira-se h_p :

$$Nu = 2,00 + (0,40 \cdot Re^{0,50} + 0,06 \cdot Re^{0,66}) \cdot Pr^{0,40}$$

Eq 2-3

O número de Reynolds calcula-se pela expressão Eq 2-4 e o número de Prandtl é $Pr = 0,7$ (referido na literatura (Bharadwaj et al ,2004) como uma aproximação válida).

$$Re = \frac{\rho_{ar} \cdot v \cdot D}{\mu}$$

Eq 2-4

A viscosidade do gás é calculado pode ser aproximada à viscosidade do ar por recurso ao modelo que expressa pela equação Eq 2-5 e com os coeficientes a usar descritos na Tabela 2-1. (Matos, 2006a)

$$\mu (\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3$$

Eq 2-5

Tabela 2-1. Valores dos coeficientes para o cálculo da viscosidade do ar

a_0	a_1	a_2	a_3	Gama (K)	R
0,29906E-05	0,58545E-07	-0,25129E-10	0,62432E-14	200-2000	0,9999

Como se pode verificar na Figura 2-2 a partícula de biomassa com um diâmetro de 4mm, quando colocada num meio a uma temperatura de 1200 K aquece muito rapidamente e ao final de 2,5 segundos, praticamente que já atingiu a temperatura do ambiente exterior.

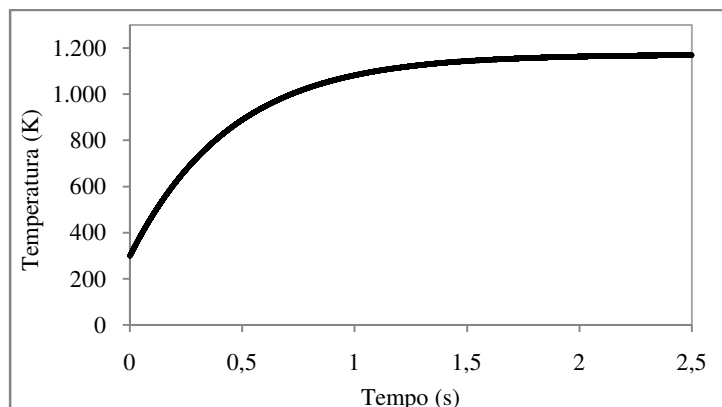


Figura 2-2. Evolução da temperatura de uma partícula de biomassa quando colocada num meio a 1200 K segundo o modelo desenvolvido

2.3. Secagem

A secagem é um processo endotérmico, que leva à evaporação de água contida na biomassa. Este é um processo que pode, ou não, ocorrer ao mesmo tempo que a desvolatilização. Com vista a esclarecer este assunto; Thunman, Davidson & Leckner (2004), desenvolveram um trabalho de investigação onde pretendiam concluir sobre um número, Da (número de Damköhler) que pudesse indicar uma relação entre secagem e desvolatilização e que permitisse concluir que qual o tipo de modelo a aplicar, ou seja, se a secagem pode ser modelizada ao mesmo tempo que a desvolatilização, sem que se cometa um erro considerável, ou se por outro lado, estes fenómenos têm de ser tratados individualmente.

Neste trabalho, com o intuito de simplificar, considerou-se que estes dois fenómenos ocorrem simultaneamente. Pensa-se que o erro cometido não será significativo, pois este trabalho pretende incidir na influência da matéria volátil e não especificamente sobre os mecanismos de secagem e desvolatilização.

2.4. Pirólise

A palavra pirólise deriva do grego “*pyrós*” que significa fogo (ou calor) e da associação com “*lysis*”, que significa dissolução. A pirólise é portanto um processo químico, onde a estrutura molecular original de um dado material irá ser decomposta por acção do calor. Os produtos derivados da pirólise podem ser considerados como sendo compostos voláteis e carbonizado, que resultam tanto de reacções primárias como de secundárias (Di Blasi, 2006).

A pirólise é o ponto de partida da combustão e o processo chave nas reacções termoquímicas de combustíveis orgânicos sólidos. O conhecimento dos produtos derivados de pirólise é, portanto, de extrema importância na compreensão dos processos de combustão e de relevante interesse para efeitos de modelização da combustão.

Influência do teor em matéria volátil na queima de biomassa em leito fluidizado

Tabela 2-2. Intervalos para os parâmetros de operação para os diferentes processos de pirólise

	Pirólise convencional	Pirólise rápida	Pirólise <i>Flash</i>
Temperatura da pirólise (K)	550-950	850-1250	1050-1300
Taxa de aquecimento (K/s)	0,1-1	10-200	>1000
Tamanho da partícula (mm)	5-50	<1	<0,2
Tempo de residência dos sólidos (s)	450-550	0,5-10	<0,5

(Adaptação de Dermirbas & Arin, 2002)

A pirólise começou a ser estudada, com o objectivo de obter bio-combustível para ser usado em processos de combustão, Dermirbas & Arin (2002). Na Tabela 2-2 encontram-se os tipos de pirólise normalmente utilizados, assim como os parâmetros. A pirólise tipicamente transforma o sólido inicial, em dois tipos de produtos como se pode ver na Figura 2-3: um sólido o carbonizado (contendo em muitos dos casos compostos líquidos, com elevado interesse, possíveis de extrair) e compostos voláteis, que se dividem em condensáveis e não condensáveis Boroson et al, (1989). Os compostos não condensáveis, são basicamente constituídos por um conjunto de gases bem conhecidos: dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4), etano (C_2H_6), e hidrogénio (H_2). Os compostos condensáveis dividem-se em duas fases: uma fase aquosa contendo uma grande variedade de compostos orgânicos oxigenados e compostos de baixo peso molecular e por uma outra não aquosa, contendo compostos orgânicos não solúveis de grande interesse, como sejam compostos aromáticos e de alto peso molecular. Os alcatrões englobam portanto, uma complexidade elevada. Alguns destes compostos químicos encontram-se resumidos na Tabela 2-3.

Tabela 2-3. Resumo de algumas substâncias presentes nos alcatrões derivados da pirolise

Substâncias químicas		
Ácido acético	Guaiacol	Ácido butírico
1-hidroxi-2-propanano	Ácido fórmico	Ácido isobutírico
Metanol	Ácido propanóico	Propanona
1-hidroxi-2-butanona	Etanal	Ácido acrílico
2,6-dimetoxifenol	Ácido valérico	Acetato de meil
Levoglucozan	Ácido isovalérico	Ciclopentanona
Benzeno	Formaldeído	Octadecano
Tolueno	Acetaldeído	Eicosano
Naftaleno	Propanal	Acetona
Amónia	Butanal	Heptadecano
Metilamónia	Fenol	Acetona

(Adaptação de Dermirbas & Arin, 2002; e Elliot, 1986)

A pirólise de baixa temperatura (ou convencional) é feita com a taxas de aquecimento muito baixas e os produtos sólidos, líquidos e gasosos obtidos são em proporções significativas, pirólise *flash* (obtenção de produtos sólidos, líquidos e gasosos, sendo os últimos obtidos em maior quantidade) e gaseificação (tem como principal objectivo a obtenção de produtos maioritariamente líquidos e gasosos). Os compostos condensáveis a 0°C, são aqueles que se apresentam em maior quantidade, dentro dos produtos voláteis (base mássica). Os compostos condensáveis também são

conhecidos como alcatrões, TAR ou bio-óleos. Normalmente apresentam-se de cor castanho-escuro, tendo um odor a fumo. A química destes compostos é bastante complexa, pois formam uma mistura multi-componente de diversas moléculas que derivam da despolimerização primária e da fragmentação de três constituintes maioritários da biomassa: celulose, hemicelulose e lenhina, Czernik & Bridgwater, 2004; Sheng & Azevedo, 2002. Mais pormenores sobre a constituição destes compostos podem ser encontrados por exemplo em: Elliott, 1986; Peacocke et al, 1994; Fageräs, 1995.

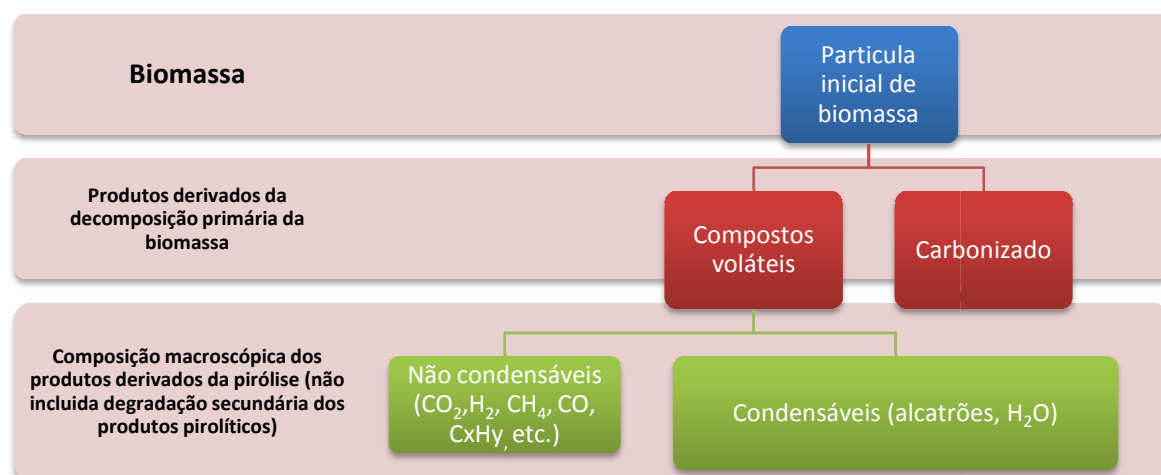


Figura 2-3. Esquema síntese dos produtos derivados da pirólise de uma partícula de biomassa

A pirólise da biomassa, tem sido estudada com sendo um processo que ocorre por zonas (Dermirbas & Arin, 2002). A zona A (zona de degradação) ocorre à temperatura de 473 K. A esta temperatura a superfície da biomassa (onde começa o processo de pirólise) desidrata e portanto gases como vapor de água, dióxido de carbono, ácido fórmico, ácido acético e algum monóxido de carbono escapam da partícula. Quando as temperaturas se aproximam de 533 K diz-se que a partícula está na zona B e esta encontra-se envolvida pelos gases voláteis referidos em cima. As reacções químicas até este ponto são maioritariamente endotérmicas e os produtos voláteis obtidos são na sua maioria não condensáveis. A pirólise realmente dita apenas começa no intervalo de temperatura entre 535-775 K, que é chamada a zona C. As reacções são exotérmicas e a temperatura sobe rapidamente. Produtos gasosos como monóxido de carbono, metano, formaldeído, ácido fórmico, ácido acético, metanol e hidrogénio são libertados e inicia-se a formação do *char* ou carbonizado. Os produtos primários formados reagem uns com os outros antes de saírem da zona de onde são formados. Se a temperatura subir além de 775 K é formada uma camada de carbonizado onde ocorrem reacções secundárias de “*cracking*” (partição de moléculas grandes em outras de menores dimensões). A esta zona chama-se zona D. A carbonização termina quando forem atingidas temperaturas que rondem os 875 K.

Existem muitos factores que afectam os produtos pirolíticos. Esses factores são as condições operatórias, que afectam a reacção química e a sua extensão. Os principais factores que afectam a pirólise são: a composição da atmosfera pirolisante, a temperatura final, dimensões da partícula, taxa de aquecimento, tipo de reactor e a quantidade inicial de material.

Conhecido que está o processo de pirólise, na Figura 2-4 está representado um esquema que pretende dar a conhecer os produtos fundamentais da pirólise e quais os seus usos. Como pode ver-se, existem inúmeros usos, assim como produtos derivados que podem ser usados como substitutos de combustíveis fósseis.

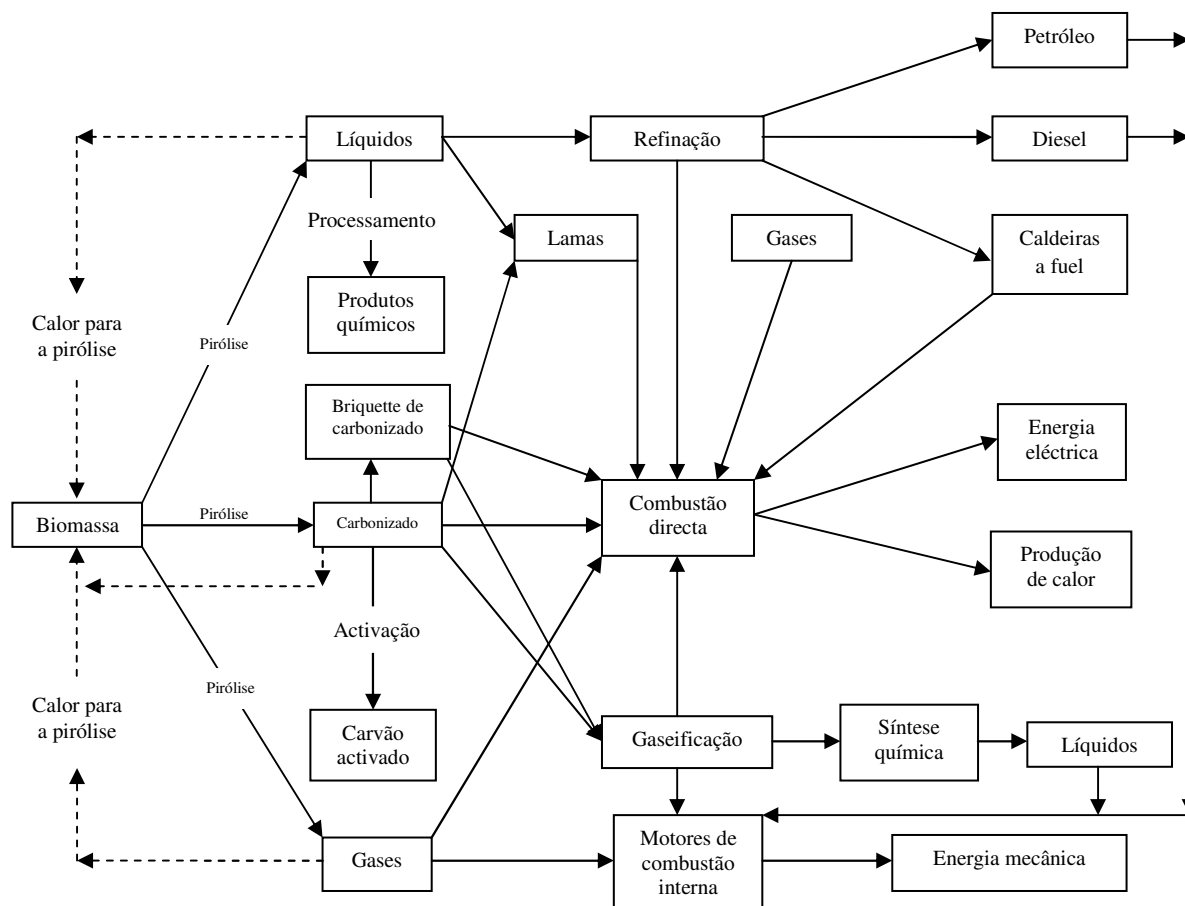


Figura 2-4. Esquema dos produtos e usos da pirólise de biomassa (adaptação de Raveendran & Ganesh, 1996)

2.4.1. Desenvolvimento de uma base de dados sobre pirólise/desvolatilização de biomassa

Sendo a pirólise um processo importante na combustão da biomassa, o conhecimento da influência das várias variáveis que influenciam a distribuição dos produtos de pirólise torna-se importante. Decorrente da importância da pirólise, para a compreensão dos fenómenos de combustão e no seguimento da revisão bibliográfica efectuada no decorrer deste trabalho, surgiu a oportunidade de associar numa base de dados o máximo de dados e parâmetros experimentais sobre pirólise. No sentido de compreender-se, devido à enorme quantidade de dados disponíveis, como os produtos pirolíticos se comportam em função da temperatura, taxa de aquecimento, tamanho de partícula e tipo de reactor a informação recolhida foi sistematizada numa base de dados. Deste modo, organizaram-se os dados recolhidos de forma a tornar a base de dados dinâmica, no sentido

de ser versátil na maneira de os usar. Para tal, foram analisados cerca de 70 artigos científicos sobre pirólise, dos quais foi retirada a informação experimental que fazem actualmente parte da base de dados. Notou-se que existe uma multiplicidade de metodologias de avaliação das características de pirólise de biomassa na literatura, porém em termos do comportamento dos vários variáveis em estudo, é possível observar uma tendência clara num determinado sentido, como se poderá constatar mais à frente neste trabalho. A base de dados foi iniciada por Neves, 2008; e recebeu um contributo muito significativo na sua ampliação e desenvolvimento, neste trabalho.

Para que seja possível tirar o melhor partido da base de dados no futuro, esta foi trabalhada de modo a incluir o máximo de informação possível sobre os trabalhos experimentais, dos quais foram retirados os dados. Foram inseridos dados relativos a condições experimentais importantes, dos quais se destacam:

- Reactor onde foram efectuados os ensaios;
- Tipo de biomassa usada;
- A escala à qual foi realizado o ensaio (laboratorial ou à escala piloto);
- A taxa de aquecimento do meio reaccional;
- Divisão por tipo de pirólise lenta ou rápida;
- Tempo de residência dos produtos derivados de pirólise no reactor;
- Temperatura de pirólise;
- Tamanho de partícula de biomassa;
- E outras observações pontuais;
- Produção de carbonizado, alcatrões e gases voláteis à temperatura para os quais foram obtidos;
- Poder calorífico inferior e superior do carbonizado, alcatrões e gases voláteis à temperatura para os quais foram obtidos;

Houve o cuidado em colocar todos os dados na mesma base de trabalho, ou seja, em base seca sem cinza (bssc), para deste modo se poder comparar os dados obtidos. Foi portanto, necessário efectuar uma serie de cálculos. Quando os dados se apresentam em base tal e qual (btq), por exemplo a composição elementar, aplica-se um conjunto de fórmulas para passar para base seca (bs) e posteriormente para base seca sem cinzas.

$$w_{j, bs} = \frac{w_{\alpha, btq}}{1 - w_w}$$

Eq 2-6

$$w_{j, bssc} = \frac{w_{\alpha, bs}}{1 - w_{Z,F}}$$

Eq 2-7

com $j = C, H, N, O$, carbonizado, alcatrões, gás, líquidos totais

O carbonizado é constituído por uma parte orgânica e por uma parte inorgânica (cinza). Existe interesse em representar a parte orgânica do carbonizado, ou seja, a parte reactiva do carbonizado,

pois a cinza é um material que não acrescenta nem retira nenhum poder calorífico ao carbonizado, pelo facto de não produzir calor, e como tal a parte interessante do ponto de vista térmico no carbonizado é a orgânica. Para isso, foi necessário efectuar uma série de correcções nos dados apresentados. Contudo, a produção de carbonizado (cinza + carbonizado orgânico) encontra-se também disponível na base de dados. Considerou-se por defeito que toda a cinza da biomassa se encontra no carbonizado e portanto tem-se que:

$$W_{\text{carb, prod}} = W_{\text{carb org, prod}} - W_{Z,F}$$

$$\Leftrightarrow W_{\text{carb org, prod}} = W_{\text{carb, prod}} + W_{Z,F}$$

Eq 2-8

Deste modo obtém-se a parte orgânica contida no carbonizado. Contudo e apesar de se ter subtraído a cinza do carbonizado, este não se encontra expresso em base seca sem cinzas, encontra-se sim expresso em base seca. Para se o carbonizado seja expresso em base seca sem cinzas, é necessário efectuar uma outra correcção, como expresso na Eq 2-9.

$$W_{\text{carb, prod, bssc}} = \frac{W_{\text{carb org, prod}}}{1 - W_{Z,F}}$$

Eq 2-9

Alguns dos artigos analisados não apresentavam o poder calorífico para a produção total de gases voláteis. Todavia, quando a composição de um gás está disponível, é possível calcular o PCI (poder calorífico inferior) dessa mesma mistura gasosa. Deste modo, recorreu-se à seguinte formulação matemática para o cálculo do poder calorífico da produção de gás, conhecendo a sua composição:

$$\text{PCI}_{\text{gás}} = \frac{\sum \text{PCI}_i \cdot y_i \cdot M_i}{\sum y_i \cdot M_i}$$

Eq 2-10

$$\text{com } i = \text{CH}_4, \text{H}_2, \text{C}_x\text{H}_y, \text{CO}, \text{CO}_2$$

Onde aparece C_xH_y significa que foram adicionados todos os hidrocarbonetos que se encontravam descritos nesta revisão bibliográfica. Optou-se por proceder deste modo, pois verificou-se que na literatura, não existe uma uniformização da avaliação do tipo de hidrocarbonetos produzidos. Significa isto, que alguns autores apresentam a produção um tipo de hidrocarbonetos e outros autores não. Deste modo, para facilitar a compreensão da distribuição dos hidrocarbonetos, decidiu-se associa-los na forma C_xH_y todos os hidrocarbonetos apresentados, com a excepção do CH_4 . Para estes foi considerado um poder calorífico de 47,59 MJ/kg, por este ser um valor médio para a maior parte dos hidrocarbonetos apresentados.

2.4.1.1. Apresentação e discussão dos resultados de dados sobre a influência da temperatura na pirólise de biomassa

A temperatura é um factor decisivo quando se fala em pirólise, isto porque condiciona de forma marcante a distribuição de produtos. A Figura 2-5 a Figura 2-7, referem-se aos três principais produtos derivados de pirólise: carbonizado, alcatrões e gases voláteis.

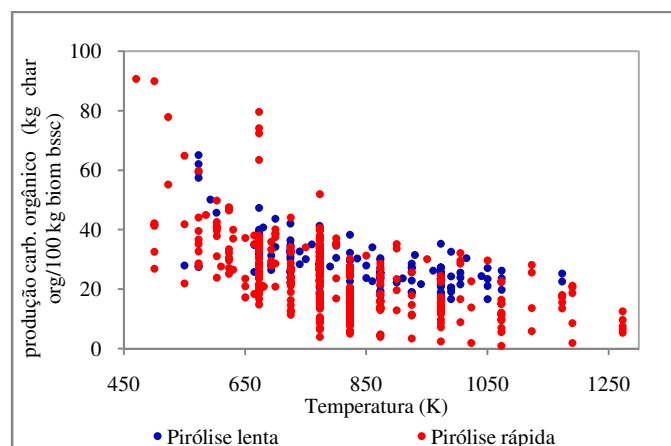


Figura 2-5. Produção de carbonizado orgânico (kg carbonizado org /100 kg biomassa bssc) em função da temperatura (K)

A temperatura que se apresenta nas ilustrações diz respeito à temperatura final da pirólise, ou seja, a pirólise inicia-se numa dada temperatura ambiente e termina na temperatura apresentada para os vários pontos. Os reactores usados nas várias experiências, de onde se retiraram os dados experimentais apresentados, vão desde reactores tubulares, leitos fluidizados, reactores de leito fixo, balanças termo-gravimétricas, etc. As taxas de aquecimento para os quais foram obtidos os dados experimentais estão compreendidas no intervalo de [5-76421] (K/min), o tamanho das partículas varia entre [0,425-1,85] (mm). As Figura 2-5 a Figura 2-7 apresentadas estão em base seca sem cinzas (bssc).

Como pode verificar-se na Figura 2-5 existe um declínio acentuado da formação de carbonizado com o aumento da temperatura. A diminuição da produção de carbonizado com o aumento da temperatura pode dever-se tanto a um aumento da decomposição primária do carbonizado, assim como, a uma decomposição primária de produtos não-condensáveis ainda residentes no carbonizado, e que devido às elevadas temperaturas se vão partindo e libertando, dando origem a uma menor quantidade de carbonizado consoante o aumento da temperatura, Özbay et al, (2008).

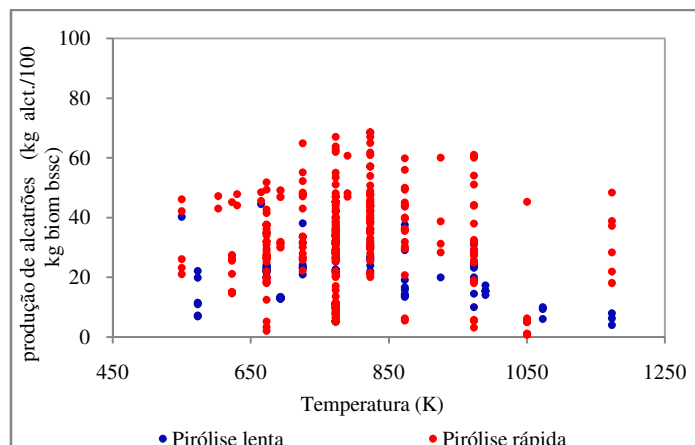


Figura 2-6. Produção de alcatrões (kg alcatrões /100 kg biomassa bssc) em função da temperatura (K)

É interessante verificar que a pirólise lenta leva a uma formação de carbonizado que vai desde um produção de 20-65%, enquanto a produção de carbonizado para a pirólise rápida se situa num intervalo bem mais abrangente 0,1-90%. Este facto prende-se com parâmetros operacionais, com a pressão e com taxa de aquecimento Bridgwater, (1999). Porém, esta observação poderá estar mais intimamente relacionada com a taxa de aquecimento, já que por ser mais elevada na pirólise rápida, leva à criação de gradientes de temperatura menores dentro da partícula, ou seja, a partícula aquece toda mais rapidamente para uma mesma temperatura na pirólise rápida do que na pirólise lenta. Este facto leva inicialmente a uma maior carbonização do material, por conversão da matriz sólida inicial da biomassa em gases voláteis e alcatrões. Estes, mais especificamente os alcatrões, condensam dentro da partícula e com o aumento da temperatura irão decompor-se, assim como o carbonizado, e diminuir a quantidade final de carbonizado formada a mais altas temperaturas.

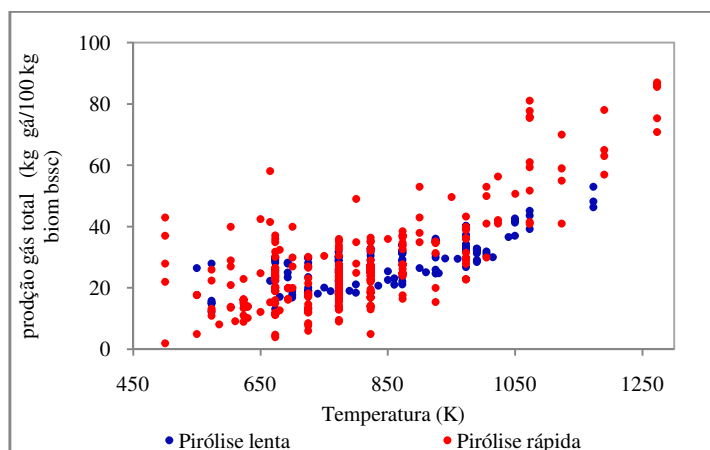


Figura 2-7. Produção gás total (kg gás/100 kg biomassa bssc) em função da temperatura (K)

Na Figura 2-6 está representada a produção de alcatrões em função da temperatura. Como pode analisar-se nesta figura, existe uma evolução da produção de alcatrões no sentido do aumento até aos 700 K, onde é atingido o máximo entre os 700 K e os 900 K. Existe depois uma tendência para a descida da produção de alcatrões após os 900 K. O aumento inicial deste tipo de compostos deve-se à decomposição primária da biomassa, que além de originar a formação de alcatrões, dá

origem também a compostos gasosos e carbonizado. A partir dos 900 K, e depois de atingir um máximo, existe um aumento da destruição de alcatrões, que é devida a reacções secundárias de partição dos compostos constituintes dos alcatrões, que dão origem a compostos gasosos.

A evolução da produção dos gases voláteis pode ver-se representada na Figura 2-7. Pode também verificar-se que nesta representação gráfica, aproximadamente até aos 800-900 K, não parece existir um aumento significativo da produção destes gases. Porém, a partir desta temperatura nota-se um aumento significativo da concentração dos mesmos. Este facto deverá estar relacionado com a aparente diminuição da produção de carbonizado e alcatrões. A diminuição da produção de carbonizado está relacionada com o aumento da produção de gases voláteis e alcatrões, sendo mais significativamente sentido no aumento dos alcatrões até aos 900 K. Porém, acima dos 900 K nota-se um aumento considerável da produção de gases voláteis, que está certamente relacionada com a aparente diminuição da produção de alcatrões. Refere-se com uma aparente diminuição, pois pensa-se que com o aumento da temperatura não é a produção de alcatrões que diminui, mas é antes um aumento da decomposição dos alcatrões, que leva a um aumento da produção dos gases voláteis. Deste modo, permite-se concluir que o incremento de gases verificado com o aumento da temperatura dever-se-á, à contribuição da decomposição do carbonizado e em maior proporção dos alcatrões (ver Figura 2-5 e Figura 2-6), e não directamente da decomposição primária da biomassa.

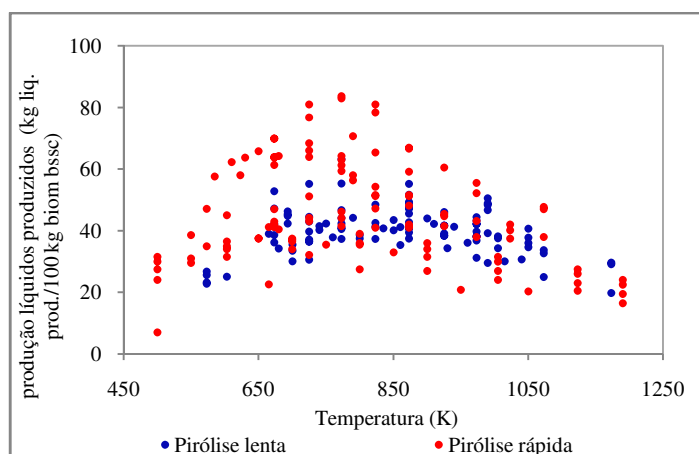


Figura 2-8. Produção de líquidos (água e todos os produtos orgânicos condensáveis; kg líquidos prod./100 kg biomassa bssc) em função da temperatura (K)

Na Figura 2-8 está representado a produção total de produtos líquidos, ou seja, os produtos condensáveis a temperaturas que variam entre os -5°C e os 0°C . Esta representação inclui todos os compostos orgânicos condensáveis, assim como a água produzida durante a pirólise. Como pode ver-se, existe um pico mais acentuado entre 650-850 K. Os dados apresentados na Figura 2-8 e Figura 2-9, apresentam uma elevada dispersão. Contudo, a dispersão é claramente superior quando se avalia somente alcatrões, do que quando se está a avaliar a produção de líquidos totais. A elevada dispersão em ambos os casos, alcatrões e líquidos totais, deve-se à multiplicidade de métodos de medição utilizados (TGA, diferença de peso, etc.). Todavia, a dispersão dos dados medidos dos alcatrões é bastante superior quando comparada com a dispersão para os líquidos totais. Este facto deve-se claramente à dificuldade que existe em medir somente os alcatrões, pois por exemplo, muitos dos compostos presentes nos alcatrões são solúveis em água, o que implica diferentes abordagens experimentais e as consequentes discrepâncias nos resultados apresentados.

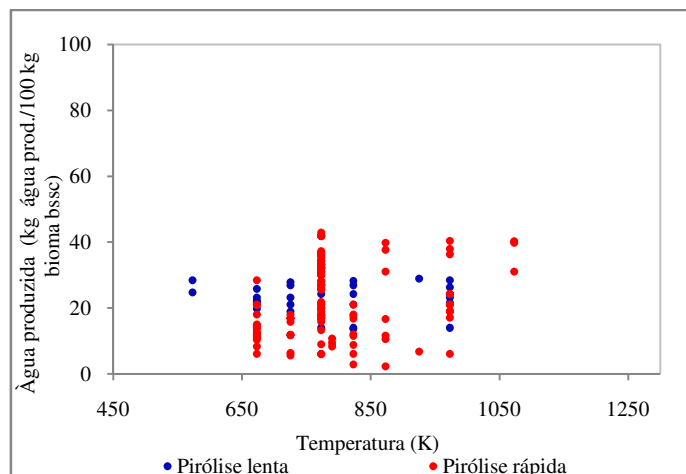


Figura 2-9. Produção de água (kg água prod/100 kg biomassa bssc) em função da temperatura (K)

Através da análise da Figura 2-9, verifica-se que não existe qualquer tipo de tendência para a produção de água de pirólise. O facto de não existir uma tendência na Figura 2-9, deve-se ao facto de ser experimentalmente tão difícil medir os alcatrões como é medir somente a água. A multiplicidade de métodos utilizados leva a que não seja possível avaliar a dependência da produção de água, com a temperatura de pirólise.

2.4.1.2. Produção de vários compostos voláteis

Apesar da variabilidade de reactores, taxas de aquecimento e tamanho de partícula, constata-se que existe uma concordância dos dados apresentados dos artigos revistos, para a evolução da produção para os diversos gases voláteis com a temperatura. Facto este, que pode verificar-se nas representações gráficas que estão apresentadas na Figura 2-10.

Através da análise da Figura 2-10, verifica-se que a produção dos gases voláteis H_2 , CO e C_xH_y , parece seguir um comportamento algo semelhante a uma curva exponencial, com a excepção do CH_4 e CO_2 . O CH_4 apresenta-se com um aumento constante ao longo do tempo para a pirólise lenta e com um comportamento mais irregular para a pirólise rápida. Já a produção de CO_2 , apenas permite-se afirmar que existe um aumento da sua produção com o aumento da temperatura.

Da análise destas figuras, verifica-se que a produção máxima, para os vários gases voláteis é a seguinte: para o H_2 é de 1,4 % aos 1075 K; o CH_4 apresenta uma produção máxima por volta dos 4,75 % a uma temperatura de 1050 K; os hidrocarbonetos totais ou C_xH_y atingem um máximo de concentração de 9% a 1073 K; a produção de CO atinge um máximo de 37 % aos 1173 K; para finalizar o CO_2 atinge uma produção de 21% a uma temperatura que ronda os 1023 K.

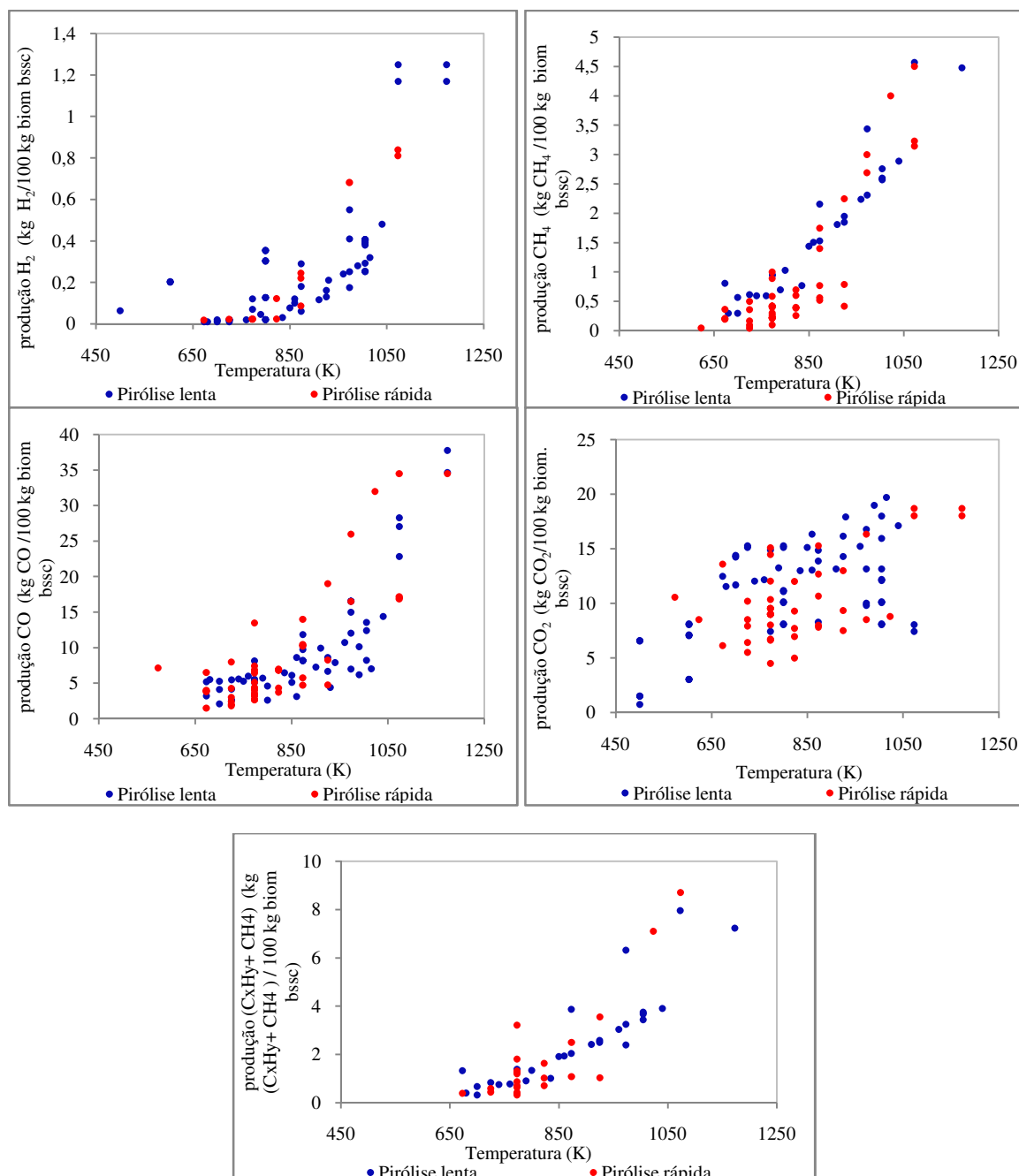


Figura 2-10. Libertação de diferentes gases voláteis (kg gás i/100 kg biomassa bssc) em função da temperatura (K)

2.4.1.3. Poder calorífico do carbonizado, gases e alcatrões

Em termos globais, pode afirmar-se que o poder calorífico inferior (PCI) dos produtos derivados de pirólise aumenta com a temperatura, à excepção dos alcatrões, pois a quantidade de dados é muito pequena e está demasiado concentrada no intervalo de temperaturas entre os 700-800 K, para permitir retirar qualquer tipo de conclusão. A concentração de dados na gama de temperaturas referida, tem que ver com o facto de ser onde a produção de alcatrões é a mais

elevada e portanto ser a janela de temperaturas que interessa caracterizar em termos de poder calorífico.

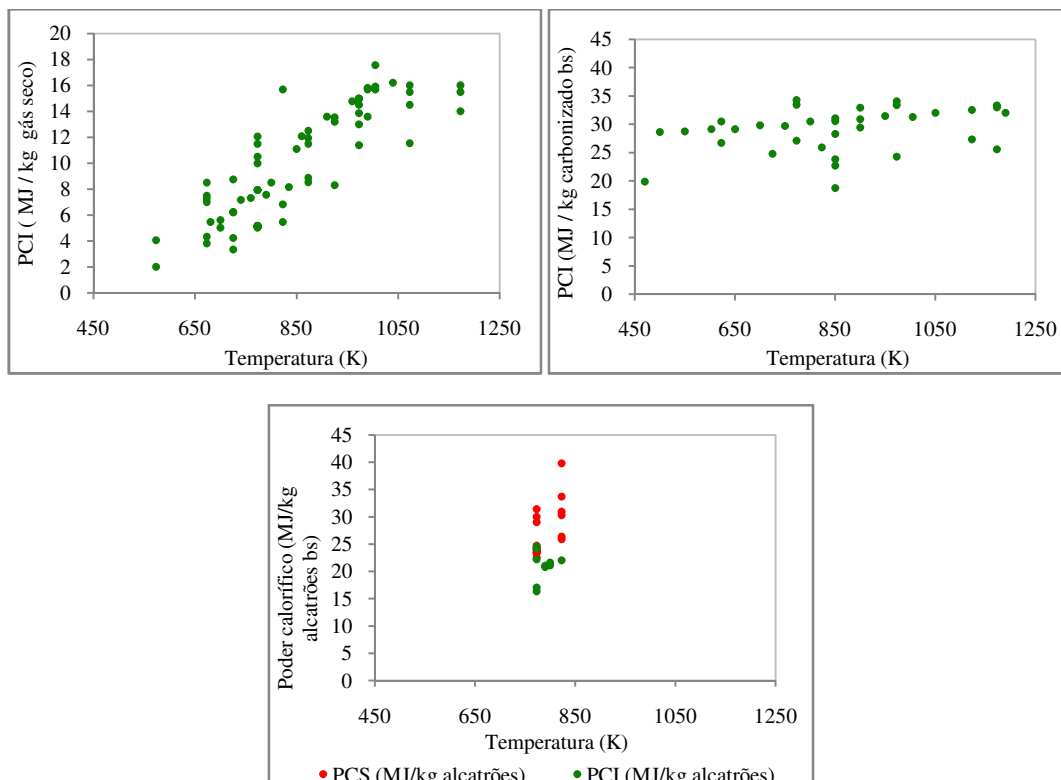


Figura 2-11. Poder calorífico inferior dos produtos derivados de pirólise (carbonizado, alcatrões e gás) (MJ/kg gás) em função da temperatura (K) (o gás é seco e limpo)

O PCI do gás nota um aumento significativo e linear no intervalo de temperatura considerado. Este varia entre os 2-18 MJ/kg gás. Inicialmente, como pode verificar-se na Figura 2-11, o gás é composto essencialmente por CO_2 e CO , ou seja, uma mistura de gases com pouco poder calorífico. Com o aumento da temperatura o gás aumenta significativamente o seu poder calorífico, em grande medida devido a um enriquecimento com compostos de poder calorífico superior (hidrocarbonetos ≈ 47 MJ/kg; hidrogénio ≈ 120 MJ/kg). Enriquecimento este, que deriva claramente da degradação secundária dos compostos derivados da pirólise da biomassa (alcatrões e carbonizado). De notar que o PCI do gás não parece ir muito além dos 18 MJ/kg gás. O carbonizado denota, à semelhança do gás, um aumento linear do poder calorífico com a temperatura. O seu poder calorífico varia desde 20-34 MJ/kg carbonizado. Um aumento expressivo de 14 MJ/kg carbonizado de poder calorífico, que é bastante significativo. Essencialmente se verificarmos que a produção de carbonizado a estas temperaturas pode ir até 20% [kg carbonizado/kg biomassa bssc]. A evolução do poder calorífico para os gases voláteis, alcatrões e carbonizado (Figura 2-11), reveste-se de importância quando se pretende modelizar a operação de sistemas de combustão e pirólise. Isto porque, com o conhecimento das variações de poder calorífico dos produtos derivados de pirólise, é possível introduzir este conhecimento nos modelos matemáticos e deste modo melhora-los, assim como otimizar os sistemas de combustão ou de pirólise para a aplicação que melhor se pretender.

2.4.1.4. Conteúdo em carbono, hidrogénio e oxigénio do carbonizado e alcatrões

O conteúdo em carbono, hidrogénio e oxigénio do carbonizado, sofre uma alteração com a da temperatura. Como pode ver-se na Figura 2-12 o conteúdo em carbono no carbonizado, sofre um aumento expressivo com a temperatura. Verifica-se tal comportamento, pois como já foi

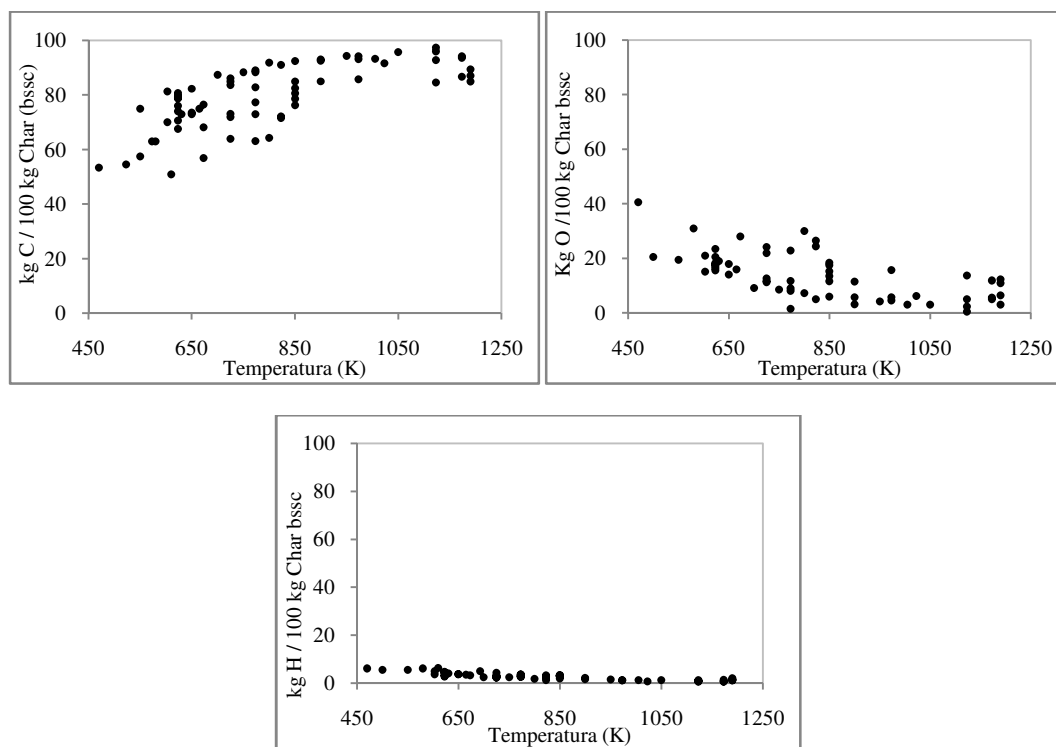


Figura 2-12. Conteúdo em carbono, oxigénio e hidrogénio no carbonizado (kg j/100 kg carbonizado) em função da temperatura (K)

referido, o carbonizado, bem como os produtos pirolíticos nele condensados, vão sendo decompostos com o aumento da temperatura. Produtos que são fortemente oxigenados e hidrogenados (alcatrões), que, por acção do calor vão sendo libertados da partícula de carbonizado, e como tal irão diminuir as fracções de oxigénio e hidrogénio no carbonizado e aumentar a de carbono.

Já no caso dos alcatrões, o conteúdo de carbono, hidrogénio e oxigénio, apesar de se verificar alguma variação na sua distribuição, não se pode afirmar que exista uma tendência para a descida ou para a subida dos conteúdos de cada dos elementos descritos em cima. Como pode ver-se na Figura 2-13, pode-se aliás balizar o conteúdo de cada um dos elementos. O conteúdo em carbono encontra-se entre 50-73 % [kg C/ kg alcatrões]; o teor em hidrogénio situa-se entre 6-13 % [kg H/ kg alcatrões] e o conteúdo em oxigénio acha-se no intervalo de 12-40 % [kg O/ kg alcatrões].

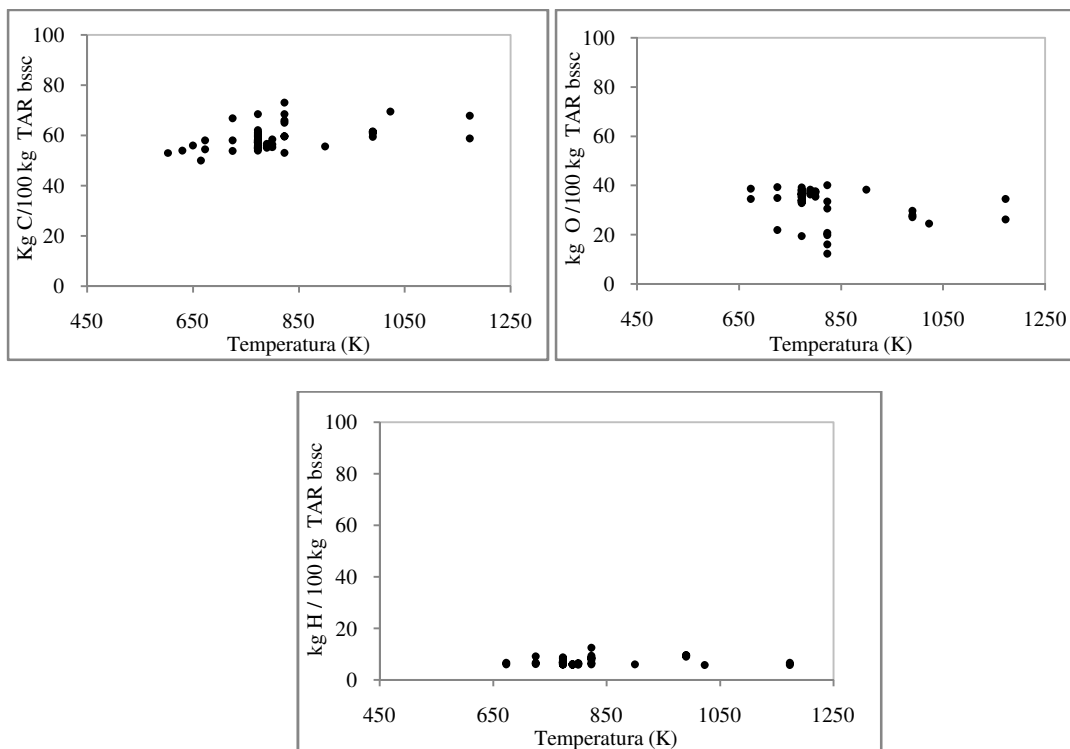


Figura 2-13. Conteúdo em carbono, oxigénio e hidrogénio nos alcatrões (kg j/kg alcatrões) em função da temperatura (K)

2.4.1.5. Evolução de rácios para as várias espécies voláteis

A importância de conhecer-se os rácios encontrados na Figura 2-14, tem que ver com a facilitação da modelação da combustão e pirólise, e com o querer perceber de como estes rácios progridem com a temperatura de pirólise.

Da análise da Figura 2-14, verifica-se que existe uma clara relação H_2/CO ; $(C_xH_y+CH_4)/CO$; H_2/CO_2 ; $(C_xH_y+CH_4)/CO_2$; CH_4/CO_2 e CO/CO_2 .

Como trabalho futuro, propõe-se continuar este trabalho e procurar a relação da evolução dos produtos de pirólise, com outros parâmetros operacionais como sejam: tamanho de partícula, taxa de aquecimento, etc. Pretende-se também futuramente, encontrar um conjunto de correlações matemáticas, que possam descrever o comportamento dos produtos pirolíticos descritos nesta revisão bibliográfica realizada neste trabalho. Correlações essas que serão de enorme importância para modelos matemáticos futuros de combustão de biomassa.

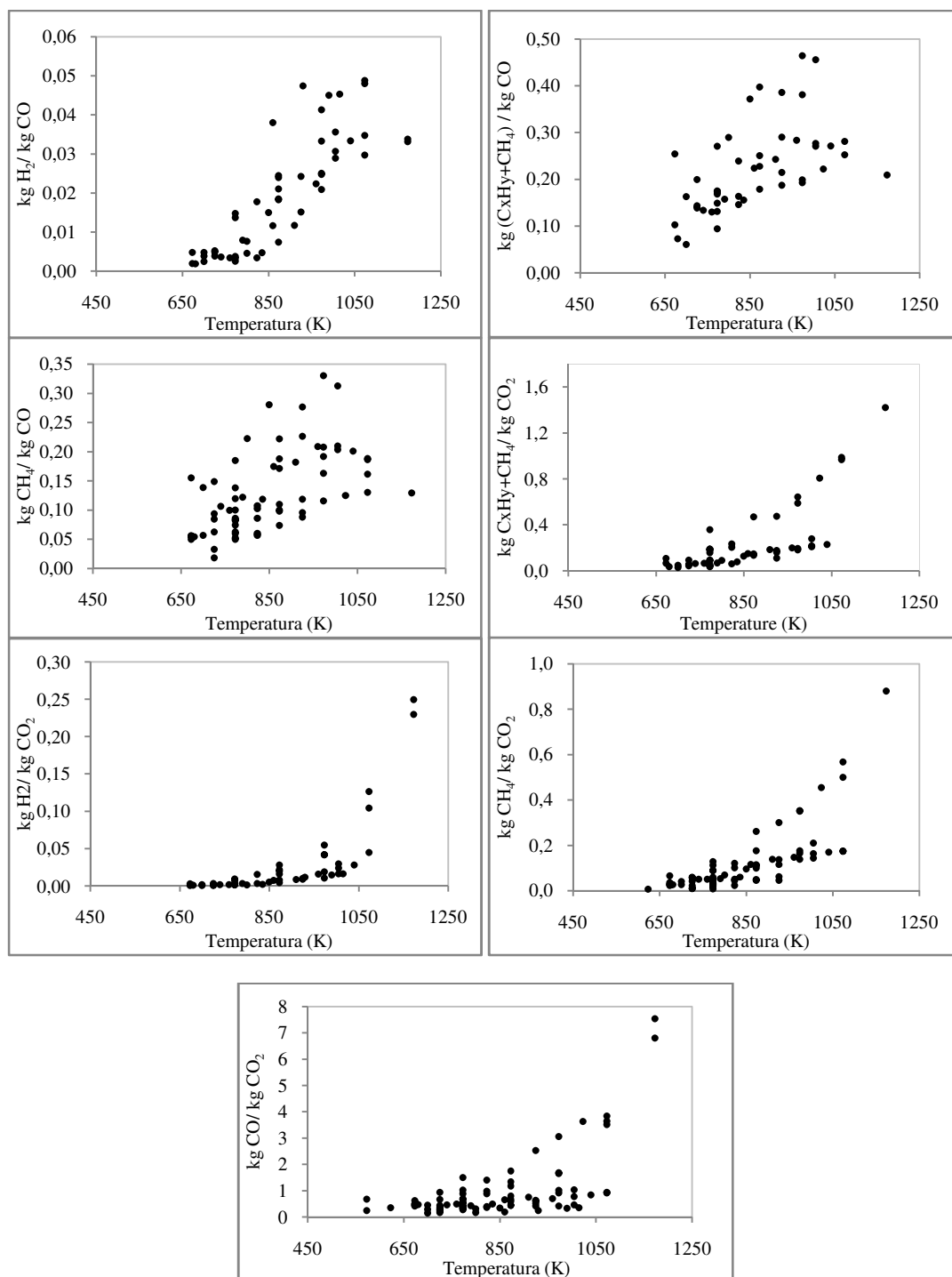


Figura 2-14. Rácios de gases voláteis em função da temperatura (K)

2.4.2. Modelos de pirólise

Quando se pretende estudar a pirólise da biomassa, há que se ter em linha de conta que a biomassa é um material, que apresenta geralmente grande heterogeneidade na sua constituição, quer isto dizer que a biomassa não é toda igual. É portanto conveniente ter em conta, que um

modelo geral de desvolatilização para a biomassa deverá cobrir uma grande variedade de tipos de biomassa, pois a variedade na sua composição química é um dos factores que altera as características de desvolatilização (Sheng & Azevedo, 2002).

O interesse no conhecimento deste tipo de processo termoquímico tem que ver com a formação e distribuição dos produtos resultantes (voláteis), que como já foi referido anteriormente, são maioritários na constituição da biomassa, e que terão, portanto, um grande peso nas reacções de combustão posteriores. Porém, este assunto não é fácil de tratar. Não só devido à heterogeneidade na constituição e na variedade dos compostos de pirólise com origem na biomassa, mas também devido à influência significativa das diferentes variáveis em jogo, como sejam a temperatura, taxa de aquecimento, porosidade e tempo de residência dos sólidos e dos voláteis, como refere Bolbão et al (1995).

Muitos dos combustíveis derivados de biomassa comumente apresentam, em base seca, aproximadamente 50% (em massa) de celulose, como tal existe um leque bastante variado de informação científica a respeito a pirólise deste tipo de material. São exemplos disso: Antal & Varhegyi (1995), Bilbao et al (1995), Müller-Hagedorn et al (2002), Kumar et al (2007), Di Blasi (2006). A importância do conhecimento deste tipo de processo termoquímico é tal, como refere Antal e Varhegyi (1995), que condiciona o design, o desenvolvimento e operação dos equipamentos onde este tipo de reacção ocorre.

Existem algumas lacunas, que não foram possíveis de colmatar como poderá constar-se, sobretudo no que concerne a parâmetros cinéticos para a decomposição térmica dos diversos tipos de biomassa, correspondentes aos diversos tipos de gases constituintes dos voláteis. Contudo, existe um conjunto de estudos como Gibbs & Liu (2002), Chen et al (1998), Radmanesh et al (2006), Nunn et al (1985) que apresentam, um conjunto de modelos e parâmetros cinéticos para a distribuição gasosa dos produtos voláteis pelos seus compostos maioritários e não pela perda de massa global. Deste modo, foi possível desenvolver um modelo, para se prever a distribuição de cada um dos constituintes dos produtos de pirólise, como poderá ver-se mais adiante.

Muita da informação bibliográfica analisada, que foca o seu objectivo na cinética de desvolatilização para os diversos gases voláteis, expõem estudos cinéticos e de distribuição de produtos gasosos focados essencialmente em quatro gases: dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4) e hidrogénio (H_2). Porém estes compostos são apenas uma pequena parte da composição dos voláteis, que apesar de não serem desprezáveis, não estabelecem a maior parte em termos de massa (Radmanesh et al, 2006). A soma dos quatro compostos referidos anteriormente, representa sensivelmente na maioria dos casos, 12 % (em massa) sendo os restantes 88% constituídos na sua maioria por uma grande variedade de hidrocarbonetos e o restante por água. Devido à enorme complexidade que um estudo teria de envolver, para o conhecimento dos diferentes hidrocarbonetos formados e das suas constantes cinéticas, optou-se por considerar que estes produtos se formam sob a designação de alcatrões (referidos anteriormente). Estes aparecem sempre em maioria, mas em quantidades variáveis dependentes da biomassa em questão.

Uma análise mais atenta à informação científica publicada, verifica-se que existem dois tipos de modelos cinéticos para reproduzir a degradação térmica da biomassa. Um tipo de modelo considera a biomassa como um material homogéneo e o segundo tipo considera a biomassa um material heterogéneo, constituídos por três componentes principais: celulose, hemicelulose e

lenhina. As diferenças na modelização verificam-se que para o primeiro caso, a reacção química é descrita por apenas uma equação cinética, enquanto no segundo caso existe uma equação cinética para cada um dos componentes ponderada relativamente à sua abundância no material em causa (celulose, hemicelulose e lenhina).

Os modelos apresentados para descrever a pirólise da biomassa, como um único material, ou seja, de constituição homogénea apresentam valores para a energia de activação bastante diversificados. Algo que pode ser explicado pelo facto de as condições operatórias não serem as mesmas, especialmente, no que diz respeito às taxas de aquecimento utilizadas nos diversos equipamentos de estudo, Di Blasi (2006). Deste modo, os modelos de desvolatilização apresentados apenas são aplicáveis a condições semelhantes às quais o modelo foi deduzido.

Uma das abordagens, como atrás foi descrito, consiste em considerar uma aproximação quantitativa da modelização da pirólise da biomassa, que se baseia na aproximação de que a biomassa é essencialmente constituída por três componentes: celulose, hemicelulose e lenhina, que considera que cada um destes constituintes se comporta independentemente durante a pirólise. Esta abordagem é proposta por Chen, et al (1998); Sheng & Azevedo, 2002; Antal & Varhegyi, 1995. Consequentemente, a distribuição dos produtos gasosos será obtida através do conhecimento da abundância relativa de cada um dos componentes anteriormente descritos da biomassa, por uma equação cinética de ordem n , com uma distribuição de energia de activação da equação de arrhenius.

Os autores Hernandez et al (2004) e Lapuerta et al (2004), consideram que a decomposição térmica de resíduos florestais, se processa igualmente em três fases, ocorrendo paralelamente, e cada uma descrita como sendo uma reacção de 1º ordem. Porém, a 1ª fase é descrita como um processo de perda de humidade, a 2ª pela decomposição da hemicelulose e da celulose, e a 3ª fase pela degradação da lenhina. Este modelo descrito por Lapuerta et al (2004) permitiu uma boa correlação com os dados experimentais, bem como verificar a grande importância que a taxa de aquecimento tem na desvolatilização da biomassa. Bharadwaj et al (2004) corrobora esta última afirmação e verifica que existem significativas diferenças entre a produção (kg gás volátil i/kg biomassa) de voláteis medidos e a produção de voláteis obtidos pelo método ASTM. Chen et al (2006) verifica e apoia o facto de existirem momentos distintos de desvolatilização, correspondendo cada um deles a um constituinte diferente da biomassa. Para isso usa um analisador D.S.C. (differential scanning calorimetry), pelo qual obteve dois picos evidentes, relativos à degradação da celulose mais hemicelulose e à lenhina, respectivamente..

Segundo Di Blasi, os produtos de reacção enumerados em cima, resultam ambos da decomposição primária do combustível sólido e de reacções secundárias de produtos orgânicos voláteis condensados, que dão origem a voláteis de baixo peso molecular e carbonizado, enquanto são transportados pelos poros da partícula, até ao ambiente reactivo.

Na Tabela 2-4 estão resumidos alguns dos modelos de desvolatilização que se podem encontrar na literatura. Como pode ver-se existem diferentes modelos de desvolatilização, mas que na sua essência indicam todos na mesma direcção.

Influência do teor em matéria volátil na queima de biomassa em leito fluidizado

Tabela 2-4. Modelos matemáticos de desvolatilização descritos na literatura (constantes cinéticas e outros dados sobre os modelos podem ser encontrados na literatura)

Modelo proposto	Condições operatórias	Referência bibliográfica
$\frac{dV_i}{dt} = A_i \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,i}}{R \cdot T}\right) \cdot (V_i^* - V_i)$	T [600-1400] K $\alpha = 0$ s $\beta = 1000$ K/s	Nunn et al, 1985
$\frac{dm}{dt} = \sum c_j \cdot \frac{d\alpha_j}{dt}$ com, $\frac{d\alpha_j}{dt} = A_j \exp\left(\frac{-E_{a,j}}{R \cdot T}\right) \cdot (1 - \alpha_j)$	β [2-20] K/s (esta expressão cinética pondera cada componente principal da biomassa individualmente)	Antal & Varheyi, 1995
$\frac{dV_i(t)}{dT} = \frac{\left(k_{0i} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,i}}{R \cdot T}\right) \cdot (V_i^* - V_i(t))\right)}{H}$	$T = 1000$ K β [10-60] K/min Para processos a taxas de aquecimento constantes	Lapuerta et al, 2004
$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)}{\beta} \cdot (1 - \alpha)^n$	T [553-633] K β [373-873] K/min	Müller-Hagedorn et al, 2002
$\frac{dY}{dT} = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,i}}{R \cdot T}\right) \cdot Y$	T [677-822] K	Gordon & Knight, 1984
$\frac{dm(t)}{dt} = -1,696 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{(T-273)^{1,43}}{d_p^{0,243}} \cdot (m(t) - m(\infty))^x$	$T = 973, 1073$ e 1123 K	Liu & Gibbs, 2002
$\frac{d\left(\frac{V_i}{V_i^*}\right)}{dt} = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,i}}{R \cdot T}\right) \cdot \left(1 - \frac{V_i}{V_i^*}\right)$	$T = 605$ K $\beta = 278$ K/min	Radmanesh et al, 2006

2.4.3. Modelo adoptado

O modelo adoptado é descrito nesta secção. Para modelizar a pirólise de uma dada partícula de biomassa, com o intuito de prever qual a distribuição dos produtos voláteis foi escolhido entre todos os outros, por ser aquele que se achou ter uma melhor correspondência com aquilo que se pretendia apresentar como modelo. A Figura 2-15 pretende apresentar de um modo simples de como o modelo concebido para simular a libertação dos gases voláteis, sem considerar a pirólise secundária. O modelo foi concebido em EXTEND[®].

O modelo de desvolatilização desenvolvido neste trabalho incorpora o modelo de aquecimento, desenvolvido para uma partícula de biomassa (2.2.2). O modelo esquematizado na Figura 2-15 é composto na sua essência por três passos. O primeiro corresponde ao aquecimento da partícula, o segundo à desvolatilização e o último à obtenção das correlações matemáticas que nos dão a distribuição dos produtos voláteis em função da temperatura. Todavia, quando o modelo calcula uma determinada libertação para uma dada temperatura, ele volta ao início e calcula novamente uma nova distribuição de produtos voláteis. Os ciclos vão-se repetindo até ser atingida a temperatura final da partícula, que foi pré-introduzida no modelo. Os resultados do modelo fornecem uma relação entre a composição dos gases e a temperatura, o que permite desenvolver um

conjunto de correlações matemáticas susceptíveis de serem utilizadas em modelos de combustão de biomassa (estas correlações são apresentadas mais à frente no trabalho).



Figura 2-15. Esquema simplificado do modelo de desvolatilização aplicado

Para calcular a produção (kg de gás *i*/ kg biomassa) de cada um dos gases libertados, recorreu-se a uma formulação matemática que descreve a decomposição pirolítica a alta temperatura da biomassa, como uma reacção simples de primeira ordem. Deste modo obtém-se uma expressão para a formação de cada um dos gases, que adquire o seguinte aspecto:

$$\frac{dV_i}{dt} = k_i \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,i}}{R \cdot T}\right) \cdot (V_i^* - V_i)$$

Eq 2-11

Onde V_i é a produção [kg gás *i*/kg biomassa], num dado tempo *t*. A constante pré-exponencial e a energia de activação, para cada um dos gases são dados respectivamente por k_i e E_a . Os valores para a energia de activação e para o factor pré-exponencial derivaram de uma leitura da bibliografia. Decidiu-se recorrer aos valores apresentados por Nunn et al, (1985); por estes terem sido obtidos no intervalo de temperatura de entre 600-1400 K, tempo de residência de muito pequeno e com uma taxa de aquecimento de 1000 K.s⁻¹. Assim, e apesar de o ensaio para a obtenção dos parâmetros cinéticos, ter sido efectuado num reactor batch, pensa-se que a aproximação para o que deverá de suceder na realidade dentro do leito fluidizado, ou seja, para a distribuição acumulada de compostos voláteis libertados por uma partícula de biomassa no leito fluidizado, não deverá apresentar um erro relevante ao ponto de não reflectir aproximadamente a realidade.

Tabela 2-5. Valores de energia de activação (E_i), constante pré-exponencial (k_{0i}) e produção (V^*) usados no modelo de desvolatilização

Gás _{<i>i</i>}	E_i , kJ.mol ⁻¹	K_i , s ⁻¹	V^* , (%) kg gás _{<i>i</i>} /kg biomassa
CO	61,028	2290,868	17,050
CH ₄	69,388	6165,950	1,910
CO ₂	59,774	5888,437	5,970
C ₂ H ₆	99,066	741310,241	0,170
H ₂ O	48,070	2238,721	5,140

Deste modo Nunn et al, (1985); apresenta os valores dos parâmetros cinéticos para um conjunto de gases de entre os quais, se optou por considerar os seguintes: CO, CH₄, CO₂, C₂H₆, H₂O. Os parâmetros cinéticos estão sintetizados na Tabela 2-5. Optou-se por este conjunto de compostos, devido a estes serem considerados por alguns autores como representantes da maioria dos gases voláteis libertados, excluindo os alcatrões (como Gibbs & Liu (2002), Chen et al (1998), Radmanesh et al (2006), Nunn et al (1985).

Contudo, o artigo referido (Nunn et al, 1985) não apresenta valores dos parâmetros cinéticos de decomposição térmica para os alcatrões, como tal teve que recorrer-se a outro artigo da literatura (Rath e Staundinger, 2001).

Devido a ter existido alguma dificuldade em encontrar parâmetros cinéticos para a libertação de condensáveis, nas mesmas condições, para os quais se obtiveram os parâmetros para os gases referidos em cima, recorreu-se a Rath and Staundinger, (2001). Este estudo refere que a produção de alcatrões é consequência de um conjunto de três reacções independentes e paralelas, referenciadas como do tipo 1,2 e 3. Cada uma destas reacções dá-se a uma taxa de formação diferente e o somatório das três dá o total da produção de produtos condensáveis, como apresentado pela equação Eq 2-12.

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_{\text{alcatrões, total}} = \sum_{i=1}^3 k_{0,i} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,i}}{R \cdot T}\right) \cdot (V_{\text{alcatrões},i}^* - V_{\text{alcatrões},i})$$

Eq 2-12

Com vista a obter os parâmetros cinéticos desejados, o autor efectuou um ensaio de T.G.A. (thermal gravimetric analysis), onde a biomassa foi aquecida de 378 K até 1323 K, a uma taxa de aquecimento de 5 K/min. Existem diferenças significativas relativamente ao modo como os parâmetros cinéticos foram obtidos por Nunn et al (1985) e por Rath and Staundinger (2001), para os compostos voláteis, nomeadamente na taxa de aquecimento. Porém a produção de alcatrões é significativa nas reacções de pirólise para as temperaturas em questão, como se pode verificar na Figura 2-6. Como tal a produção de alcatrões não pode ser desprezada. Deste modo não é possível deixar de ter em conta este tipo de compostos apesar de correr-se o risco de cometer algum erro aquando da modelação da libertação deste tipo de compostos, pois como foi referido anteriormente, existe uma dependência da desvolatilização em relação à taxa de aquecimento. Contudo, não seria muito correcto, em termos de aproximação à realidade, não entrar em linha de conta com os alcatrões. Achou-se por bem recorrer a Rath and Staundinger, (2001), pois a formação deste tipo de compostos é complexa e como tal, baseou-se neste artigo, pois tem em linha de conta a complexidade inerente à constituição em termos de variedade dos alcatrões.

2.4.4. Resultados do modelo

O modelo de desvolatilização proposto pretende simular a perda de massa total e a libertação dos compostos voláteis de uma partícula de pellets de resíduos florestais. Pretende-se também, calcular um conjunto de correlações matemáticas, que permitam calcular a produção de voláteis em função da temperatura no intervalo de temperaturas de operação do reactor. Para a construção deste

modelo assumiu-se que a partícula é homogénea na sua constituição, não apresenta poros e quando se inicia a transferência de calor, toda a partícula aquece ao mesmo tempo. Considera-se também, que os gases saem todos instantaneamente da partícula e que não existem reacções secundárias de pirólise. Tem-se também como ponto de partida, que a partícula tem uma forma esférica e de raio 2 mm. A partícula parte de uma temperatura inicial de 298 K e atinge uma máxima a 1173 K. Consideraram-se estas temperaturas, pois achou-se razoável admitir a temperatura inicial da partícula, algo semelhante à temperatura ambiente e considerou-se o valor de 1173 K para a temperatura final, pois em Tarelho et al (2002), esta foi a temperatura máxima registada, na vizinhança do ponto de alimentação do combustível. Os dados apresentados são em base seca sem cinzas (bssc).

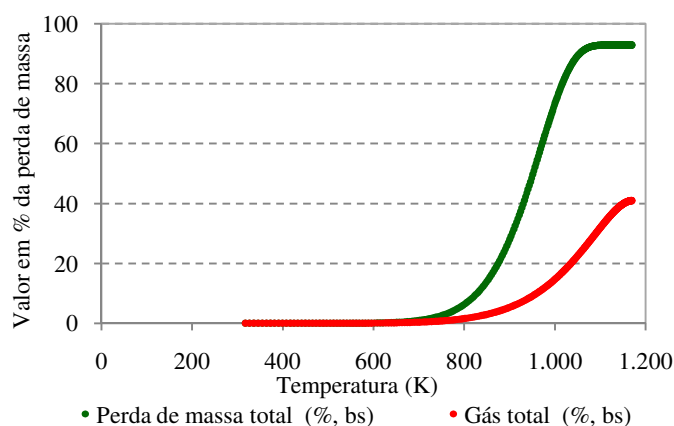


Figura 2-16. Resultados obtidos de perda de massa total (%) e de formação de gás total (%) em função da temperatura (K) a partir do modelo de desvolatilização desenvolvido

Na Figura 2-16 está representada a perda de massa total da partícula, bem como a evolução da formação do total dos gases voláteis. De notar que o gás total apresentado representa a soma dos gases voláteis não condensáveis a 273 K, ou seja, os alcatrões não se encontram representados.

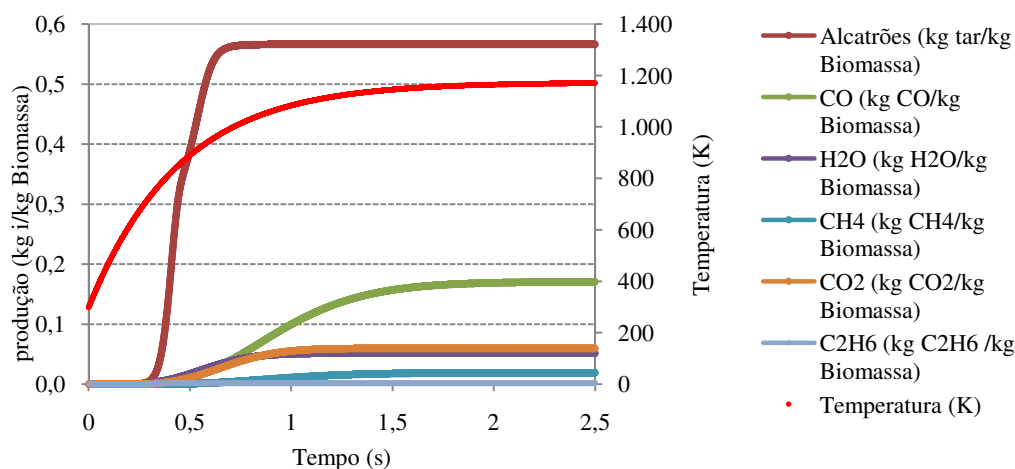


Figura 2-17. Resultados obtidos da evolução da libertação de compostos voláteis (kg gás i/kg biomassa) e temperatura (K) em função do tempo (s) a partir do modelo de desvolatilização desenvolvido

A evolução temporal da libertação dos compostos voláteis está representada na. Nesta representação está também apresentada a evolução da temperatura, para dar uma noção temporal da evolução da temperatura e da libertação dos compostos.

Como pode verificar-se, os alcatrões são os compostos que se encontram em maioria. Estes são seguidos pelo CO, CO₂, H₂O, CH₄ e por C₂H₆. A água que se vê representada é água química ou seja, água que deriva da presença de hidrogénio no combustível que deriva da reacção de decomposição da partícula de biomassa. Verifica-se também que os alcatrões são os compostos que se libertam em primeiro lugar da partícula.

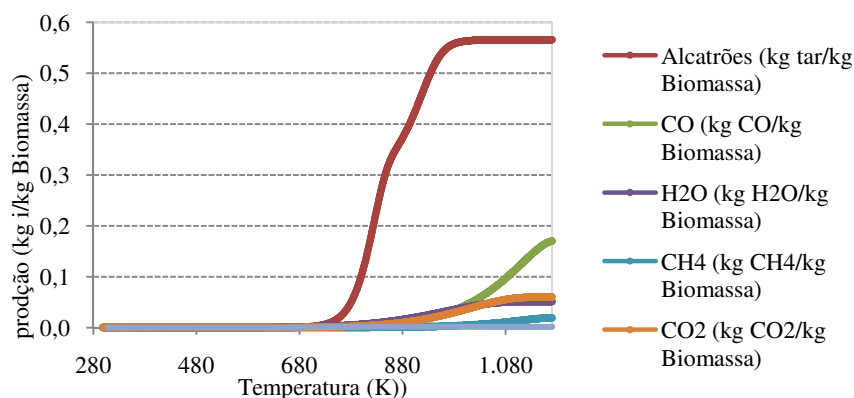


Figura 2-18. Resultados obtidos de produção (kg i/kg biomassa) de gases voláteis em função da temperatura (K) a partir do modelo de desvolatilização desenvolvido

Na Figura 2-18, é apresentada a composição dos vários compostos voláteis em função da temperatura, em resultado da aplicação do modelo de pirólise desenvolvido. Os resultados do modelo sugerem que a libertação dos compostos voláteis inicia-se a 680K e os compostos a libertarem-se em primeiro lugar são os alcatrões, seguindo-se todos os outros. Como o modelo considera que a partícula de biomassa é seca, não existe a libertação de nenhum composto antes. Da análise do resultado deste modelo, retira-se também a conclusão de que os compostos voláteis que apresentam a maior produção são os alcatrões, cerca de 58 % (kg alcatrões /kg biomassa bssc) e o menor o C₂H₆ com 0,17 % (kg C₂H₆/kg biomassa bssc).

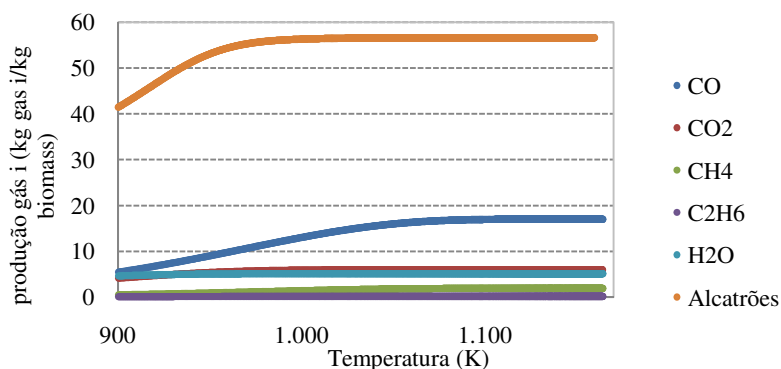


Figura 2-19. Resultados obtidos de produção (kg i/kg biomassa) de gases voláteis em função da temperatura (K) no intervalo de [900 – 1170] K a partir do modelo de desvolatilização desenvolvido

A Figura 2-19 é uma representação gráfica dos resultados obtidos para o modelo de desvolatilização desenvolvido, e representada a produção de gases voláteis em função da temperatura, no intervalo de 900-1170 K. Com a informação representada na Figura 2-19 pretende-se desenvolver um conjunto de correlações matemáticas, para a produção dos vários gases voláteis no intervalo de temperaturas considerado. O intervalo considerado para a gama de temperaturas para as quais as correlações são válidas, é o intervalo no qual o reactor piloto de leito fluidizado opera normalmente. Foi feito um ajustamento por regressão polinomial a cada uma das curvas e os resultados são apresentados na Tabela 2-6. Obteve-se um conjunto de correlações matemáticas que nos dá directamente a produção de um determinado gás volátil, em função da temperatura em Kelvin.

Correlações deste tipo podem ser usadas para modelizar processos de combustão em diversos reactores, visto não serem exclusivamente concebidas para o um reactor de leito fluidizado. Dever-se-á fazer uma ressalva aquando da aplicação das correlações matemáticas obtidas, que tem que ver com o facto, de as correlações obtidas, assim como o modelo, não entrarem em linha de conta com as reacções secundária de pirólise, o que não corresponde exactamente à realidade.

$$w_{i,\text{biom}} = a_4 \cdot T^4 + a_3 \cdot T^3 + a_2 \cdot T^2 + a_1 \cdot T + a_0$$

Eq 2-13

Tabela 2-6. Valores dos coeficientes de correlação encontrados para obtenção de produção de gases voláteis na janela de temperatura de [900 a 1170] K

Espécie volátil i	a_4	a_3	a_2	a_1	a_0	R^2
alcatrões	$1,14061 \cdot 10^{-8}$	$-4,36347 \cdot 10^{-5}$	$6,15663 \cdot 10^{-2}$	$-3,78023 \cdot 10^1$	$8,52149 \cdot 10^3$	0,9963
C₂H₆	$-141911 \cdot 10^{-11}$	$7,47378 \cdot 10^{-8}$	$-1,43502 \cdot 10^{-4}$	$1,19914 \cdot 10^{-1}$	$-3,67960 \cdot 10^1$	0,9945
CH₄	$1,21331 \cdot 10^{-9}$	$-5,09727 \cdot 10^{-6}$	$7,98146 \cdot 10^{-3}$	$-5,51507 \cdot 10^0$	$1,14897 \cdot 10^3$	0,9998
CO₂	$-6,44315 \cdot 10^{-10}$	$2,77425 \cdot 10^{-6}$	$-4,47409 \cdot 10^{-3}$	$3,20301 \cdot 10^0$	$-8,53703 \cdot 10^2$	0,9952
CO	$-6,44315 \cdot 10^{-10}$	$2,77425 \cdot 10^{-6}$	$-4,47409 \cdot 10^{-3}$	$3,20301 \cdot 10^0$	$-8,53703 \cdot 10^2$	0,9952
H₂O	$8,86991 \cdot 10^{-9}$	$-3,71495 \cdot 10^{-5}$	$5,79624 \cdot 10^{-2}$	$-3,98821 \cdot 10^1$	$1,02124 \cdot 10^4$	0,9999

2.4.5. Comparação dos resultados com a base de dados sobre produtos de pirólise

A comparação entre os dados obtidos pela base de dados e as curvas obtidas pelo modelo, não podem ser comparadas directamente, isto porque como foi descrito atrás, o modelo pretende representar a quantidade de voláteis libertada até uma determinada temperatura final, enquanto os dados recolhidos, são leituras efectuadas quando a partícula atinge uma dada temperatura, à qual se pretende saber a composição dos compostos voláteis libertados. Deste modo, a comparação que se pretende efectuar, prende-se em verificar à temperatura final, ou seja, à temperatura de 1173 K, e verificar se a distribuição de produtos voláteis daí resultantes é semelhante ou não à que se verificou nos trabalhos experimentais inseridos na base de dados, e não tanto saber o caminho até chegar a uma dada composição.

Podem-se, no entanto, fazer algumas analogias com os dados obtidos na pesquisa bibliográfica sobre composição dos produtos de pirólise de biomassa. Por exemplo a temperatura em que se inicia a libertação dos compostos voláteis dada pelo modelo deve ter algum tipo de correspondência com os dados da base de dados, ou seja, a produção apresentada pela base de dados para um qualquer gás volátil deve ser semelhante à produção apresentada pelo modelo nessa temperatura inicial.

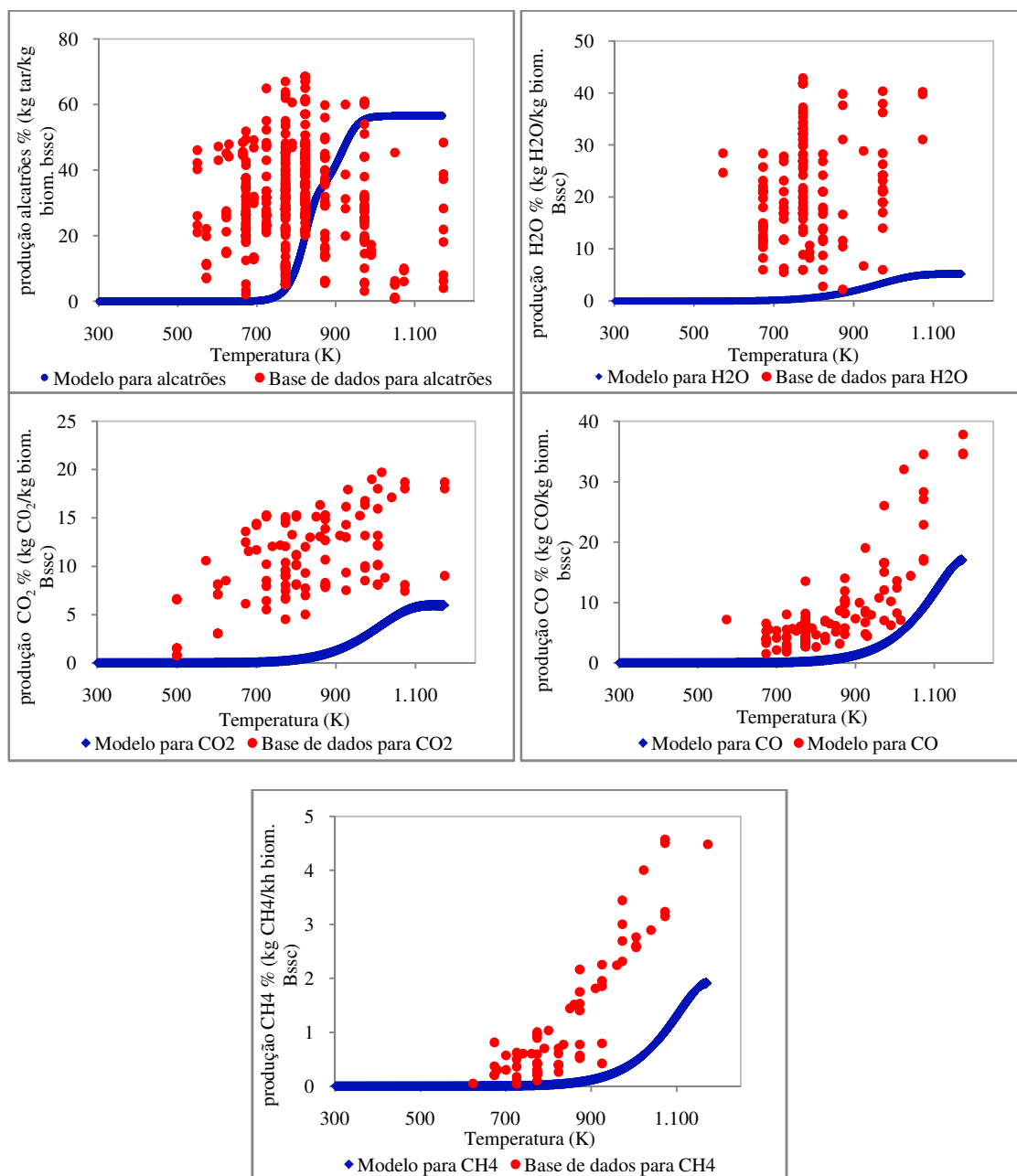


Figura 2-20. Produção de diversos gases voláteis obtidos pelo modelo desenvolvido e pela base de dados apresentada anteriormente em função da temperatura (K)

Temos portanto que na Figura 2-20 estão representados os dados obtidos na base de dados juntamente com os dados obtidos a partir do modelo de desvolatilização desenvolvido. Numa

primeira análise existem diferenças claras. Relativamente aos alcatrões, é notório que existem disparidades significativas do modelo, relativamente aos dados da base de dados, nomeadamente no início da libertação dos voláteis. Como pode ver-se, na literatura consta que a libertação dos alcatrões inicia-se por volta dos 500 K, enquanto no modelo apenas se iniciam perto dos 800 K. Todavia, a crítica mais forte recai sobre o facto de o modelo não apresentar explicitamente, as reacções de pirólise secundárias e como tal uma diminuição da produção deste composto, como o aumento da temperatura. Contudo, a produção final de deste composto é algo semelhante ao apresentado pela base de dados. Passando para a água, verifica-se que a simulação apresentada não é correcta de todo. A produção apresentada pelo modelo neste caso é bastante inferior ao que se verifica, pela revisão da literatura. O mesmo acontece para os restantes gases, CO₂, CO e CH₄, onde se manifesta que a produção final de cada uma dos gases se fica pela metade daquilo que deveria apresentar, apesar de inicialmente existir alguma correspondência dos dados com os modelos.

Conclui-se assim que, o modelo apresentado não corresponde inteiramente ao descrito na bibliografia, essencialmente devido a este não considerar reacções secundárias de pirólise. Com este modelo verifica-se que uma partícula de biomassa, quando inserida num meio com as condições descritas, desvolatiliza em 2s e a distribuição de produtos é a que se pode verificar na Figura 2-18.

2.5. Formação do carbonizado

O carbonizado é um produto pirolítico sólido que se forma devido à degradação térmica da biomassa e que se obtém em quantidades diferentes, dependendo essencialmente do tipo de material, temperatura, taxa de aquecimento e do tempo de residência no reactor. A sua constituição elementar (carbono, oxigénio e hidrogénio), à semelhança da sua produção (kg carbonizado/kg biomassa) e poder calorífico varia com a temperatura (ver Figura 2-5, Figura 2-11 e Figura 2-12)

2.6. Combustão dos voláteis

A combustão da matéria volátil contribui de um modo significativo para a quantidade de calor libertado durante a combustão de biomassa, pois esta representa 50-70% em base seca, da massa da biomassa. Desta forma, a localização da libertação e combustão da matéria volátil condiciona de forma significativa o perfil de temperaturas ao longo do reactor, a formação dos poluentes, a operação do reactor, bem como o dimensionamento e a localização das superfícies de transferência de calor, (Scala, 1997).

Como pode verificar-se na Figura 2-21 existem diferenças significativas no perfil de temperatura de um combustível, com um baixo teor em matéria volátil (carvão betuminoso com 28% em massa de matéria volátil), e um combustível com um elevado teor em matéria volátil (pellets de biomassa florestal 77% em massa de matéria volátil). Na Figura 2-21 observa-se que para a biomassa a temperatura mais elevada é atingida na zona inferior do *freeboard*, ou seja, na zona onde a biomassa é admitida juntamente com o ar secundário. Contrariamente ao perfil de temperatura observado para o carvão betuminoso, que atinge a temperatura mais elevada no interior do leito.

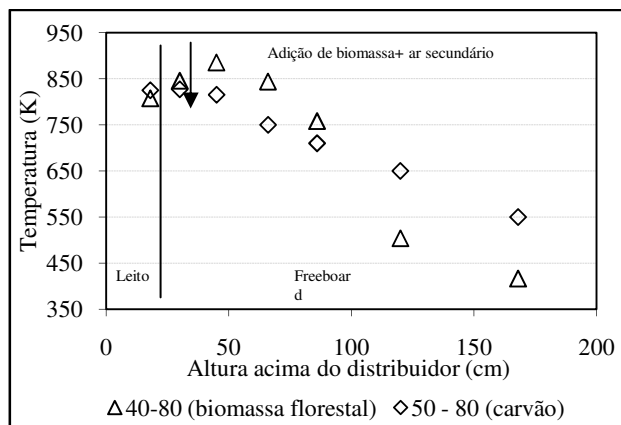


Figura 2-21. Representação² gráfica do perfil de temperatura do carvão e biomassa no reactor piloto de leito fluidizado (adaptado de: Tarelho, 2001.e Tarelho et al, 2005)

De referir que existe uma particularidade nas condições operatórias para as quais foram obtidos os dados experimentais na queima de biomassa (Figura 2-22). Particularidade essa, que tem que ver com o controlo da temperatura do reactor. No caso da queima de carvão, este controlo é efectuado no leito por meio das sondas nele instaladas. Isto porque a transferência de calor no leito, como é sabido é muito elevada, o que permite efectuar este controlo. Já no caso da queima de biomassa, este controlo não pode ser efectuado no leito, pois a maior parte do calor libertado ocorre na zona inferior do freeboard junto ao leito. Deste modo, foi instalado um permutador de calor para controlo de temperatura quando se estão a efectuar ensaios de combustão com biomassa. O permutador de calor está situado a 50 cm acima do distribuidor. Justifica-se, portanto, a diferença de temperatura que pode verificar-se nos dados apresentados, a partir dos 100 cm acima do distribuidor.

A diferença no perfil axial de temperatura no reactor para os dois combustíveis, sugere que para um combustível com um elevado teor em matéria volátil, o processo de combustão seja dominado pela fase gasosa, envolvendo a combustão de compostos voláteis. Este tipo de perfil tem vindo a ser observado por diversos autores Ogada & Werher 1996, Miccio & Miccio 1997, Werther & Ogada 1999 e Tarelho & Matos 2002. A Figura 2-22, mostra a variação do perfil de temperaturas da co-combustão de lama biológica com carvão. Variando a quantidade de cada um e mantendo a estequiometria, verifica-se existir diferenças significativas no perfil de temperatura do RPLF.

Existem diferentes abordagens para tentar perceber-se quais os fenómenos associados à combustão de biomassa em leito fluidizado borbulhante que condicionam estas diferenças. Mais à frente neste trabalho, estas diferentes abordagens serão discutidas juntamente com a análise dos dados experimentais obtidos.

² - Quando na legenda da Figura 2-21 aparece XX-YY para a biomassa ou o carvão: XX = excesso de ar; YY = percentagem de ar primário usado;

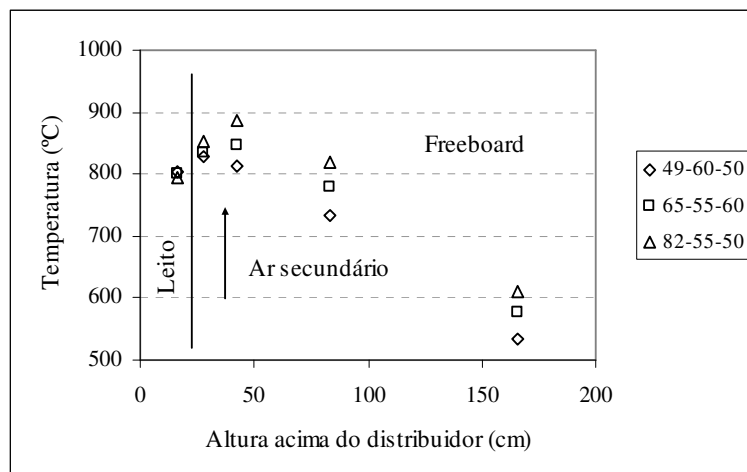


Figura 2-22. Perfil³ de co-combustão de lama biológica e carvão (adaptação de Tarelho & Matos, 2002)

³ - Quando na Figura 2-22 aparece na legenda do gráfico XX-YY-ZZ, isto significa: XX= percentagem em massa de lama que se usou na mistura; YY= percentagem de ar primário do total de ar de combustão; ZZ= percentagem de excesso de ar

Capítulo 3.

3.1. Infra-estrutura experimental

O sistema reactivo usado neste trabalho é constituído por um reactor piloto de leito fluidizado à escala piloto e um conjunto de equipamentos acessórios para a operação de mesmo. O conjunto de equipamentos acessórios é formado por um sistema de amostragem de gases e temperatura, um sistema de alimentação de combustíveis, uma unidade de arrefecimento, uma unidade de controlo e de comando que suporta o circuito eléctrico da operação e o circuito pneumático de gases (ar primário, ar secundário, gás propano para realizar o pré-aquecimento do reactor e azoto de segurança). Na Figura 3-1 e Figura 3-3, apresenta-se uma foto e um esquema, respectivamente, da instalação experimental utilizada para os ensaios de combustão.



Figura 3-1. Reactor piloto de leito fluidizado e sistemas auxiliares

O reactor piloto de leito fluidizado tem uma potência térmica nominal de 20 kW, e é constituído por uma câmara de combustão (leito mais *freeboard*) com 0,23 m de diâmetro interno e 2,2 m de altura útil e um leito de areia de 0,23 m de altura quando fixo. É constituído por quatro corpos cilíndricos flangelados (topo, intermédio superior, intermédio inferior e fundo) e vinte pontos de amostragem (arrefecidos). A injeção de ar primário é feita por 19 injectores no fundo do reactor, enquanto a adição de ar secundário é efectuada no *freeboard* através de um tubo de admissão pelo

qual é admitida também a biomassa. Uma descrição mais pormenorizada da instalação pode ser encontrada em Tarelho, 2001.

3.2. Alimentação de biomassa

Os alimentadores de biomassa foram dimensionados para permitir uma variação do caudal admitido ao reactor piloto de leito fluidizado e tipos de biomassa (casca de eucalipto, casca de pinheiro, lamas de ETAR, pellets de biomassa, resíduos de aviário, etc.) que permitissem uma vasta gama de operação. Existem dois tipos de alimentadores para a biomassa instalados no reactor piloto. Um constituído por dois reservatórios e três unidades de parafusos sem-fim autónomas e um outro sistema composto por um reservatório e um parafuso sem-fim.

O primeiro sistema de alimentação de biomassa referido está instalado no topo do reactor. Este sistema, é constituído por dois reservatórios, para permitir misturar, se tal for necessário, dois tipos de combustíveis nas proporções desejadas. Cada um dos reservatórios dispõe de um mecanismo de destruição de agregados e de agitação do combustível, para impedir a formação de cavidades no material dentro do reservatório, quando se está a efectuar a alimentação. O segundo sistema de alimentação de biomassa encontra-se instalado na parte inferior do leito fluidizado e serve para a admissão de combustíveis e outro tipo de materiais ao reactor, que pelas suas características granulométricas, propriedades físicas e caudal (kg/h) possam ser admitidos por este sistema. Exemplos de este tipo de material são o carvão, lamas de ETAR e materiais adsorventes (calcário, dolomite, etc.). A composição deste sistema de alimentação é de dois silos de combustíveis e por dois parafusos sem-fim.



Figura 3-2. À esquerda a imagem do reservatório de carvão e lama e à direita o reservatório de pellets

3.3. Sistema de arrefecimento

Este sistema de combustão, como qualquer outro liberta uma grande quantidade de energia sob a forma de calor, que se não for correctamente controlada, pode causar estragos consideráveis nos equipamentos. Como tal, foi concebido para esta instalação um sistema de extracção de calor com vários objectivos: retirar o excesso de calor liberto, de modo a que a operação da instalação se faça de um modo seguro e que proteja os equipamentos contra os efeitos nefastos das altas

temperaturas, impedir a fusão das cinzas no leito, arrefecer as sondas de amostragem de modo a promover o *quenching* das reacções químicas em fase gasosa, para que os gases a analisados reflectam a realidade dentro do reactor.

3.4. Caracterização de combustíveis

De modo a conhecerem-se as características físico-químicas, dos diversos materiais intervenientes nos ensaios experimentais a realizar, efectuaram-se um conjunto de procedimentos de modo a determinar algumas das suas características físicas e químicas.

3.4.1. Caracterização físico-química

As reacções químicas que ocorrem dentro de um reactor de leito fluidizado são de enorme complexidade. A complexidade deriva em grande medida, da multiplicidade de materiais presentes no ambiente reactivo: material do leito (areia), material combustível (biomassa), ar atmosférico, gases derivados de combustão, gases voláteis, material constituinte do reactor, etc. Ocorre portanto, uma enorme diversidade de reacções químicas, quer em fase homogénea, quer em fase heterogénea, que derivam da composição físico-química dos diferentes compostos intervenientes.

Tabela 3-1. Caracterização química dos combustíveis a utilizados

	Resíduos florestais (pellets)	Lamas de ETAR (PORTUCEL)	Carvão betuminoso
Análise imediata (% btq)			
Humidade	9,0	9,7	4,4
Cinzas	2,3	18,4	13,8
Matéria volátil	77,7	59,6	28,5
Carbono fixo	11,0	12,3	53,3
Análise elementar (% bs)			
Cinzas	2,5	16,1	14,4
C	49,8	41,1	69,0
H	6,7	5,7	4,0
N	3,0	4,0	1,8
S	n.d.	1,2	0,9
O (por diferença)	38,0	31,9	9,9

(bs = base seca; btq = base tal e qual)

Num reactor de leito fluidizado, deve de conhecer-se as características físicas e químicas dos materiais intervenientes, pois neste tipo de aplicação que envolve a fluidização de partículas, nem sempre é possível obter condições de fluidização satisfatórias, além disso os diferentes materiais têm diferentes comportamentos de fluidização. Deve também ter-se em conta, aspectos relacionados com a elutriação do material combustível, pois este pode apresentar características físicas não apropriadas à queima neste tipo de reactor, e provocar portanto problemas operacionais e ambientais, relacionados com emissão de poluentes

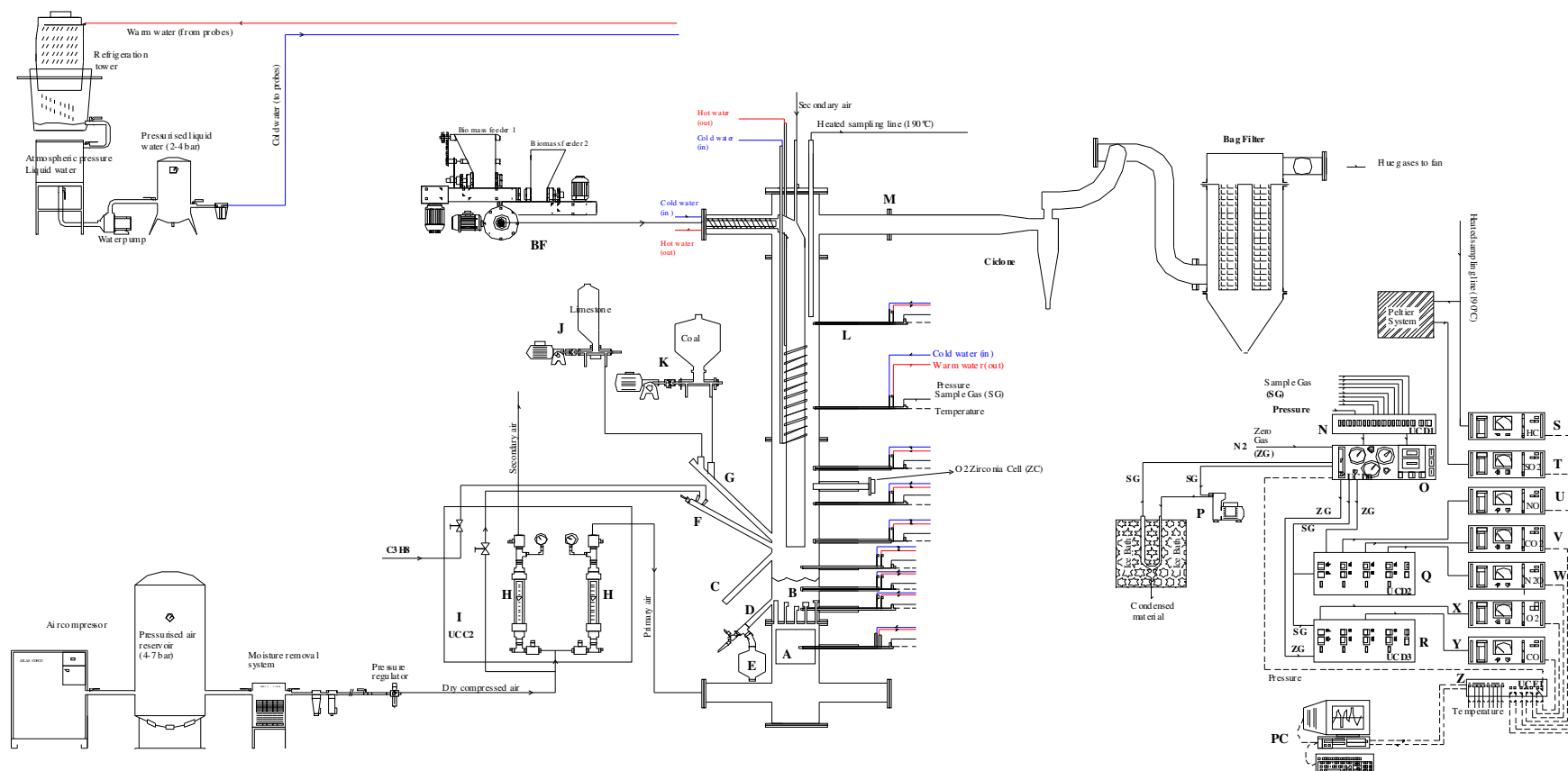


Figura 3-3. Esquema da instalação do reactor piloto de leito fluidizado (inserir legenda).

A – Sistema de aquecimento do ar de fluidização; B – Leito de areia; C – Manutenção da altura de sólidos do leito; D – Descarga de sólidos no leito; E – Recolha de sólidos descarregados do leito; F – Chispa e chama piloto; G – Porto de admissão de lama e carvão; H - Rotâmetros; I – Unidade de comando e controlo 2 (UCC2); J – Sistema de alimentação de lama; K – Sistema de alimentação de carvão; L – Sonda de amostragem; M – Conduta de exaustão; N, O, Q, R – Unidade de distribuição 0 a 3; P – Bomba de amostragem gasosa; S, T, U, V, W – Analisador de gás para CO₂, O₂, CO, NO, N₂O, HC, SO₂; X – Sistema de arrefecimento das sondas, Y- Sistema de alimentação de pellets;

A caracterização química dos diversos materiais utilizados no trabalho experimental, é apresentada na Tabela 3-1. De notar que a biomassa utilizada apresenta valores bastante superiores de matéria volátil, relativamente ao carvão.

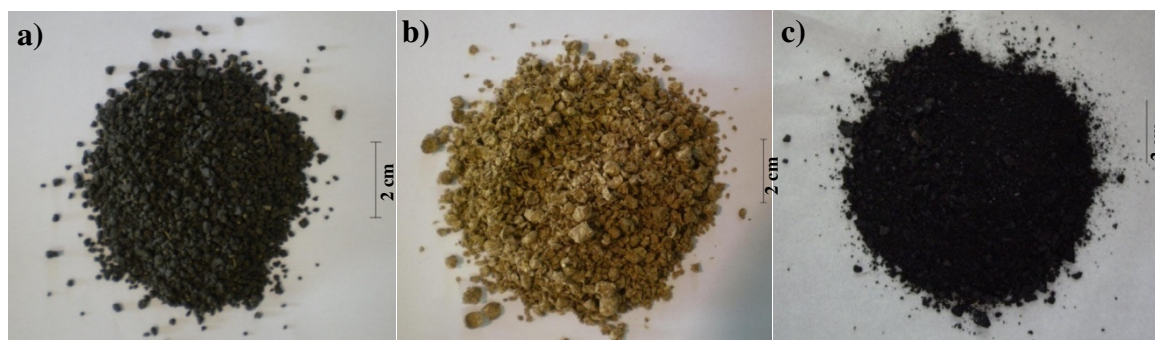


Figura 3-4. Aspecto macroscópico das lamas biológicas (a), pellets de resíduos de biomassa florestal (b) e carvão betuminoso (c).

3.5. Frequência de ocorrência em massa

As partículas constituintes de um dado material, raramente apresentam uma distribuição uniforme, apresentam antes uma mistura de tamanhos correspondendo a uma distribuição contínua de dimensões, umas mais abundantes que outras (Matos & Pereira, 2006). Deste modo, um dado processo tipifica a distribuição da abundância de partículas por tamanho.

Para a obtenção do material combustível, com as dimensões adequadas para a queima no reactor piloto de leito fluidizado, utilizou-se um processo de trituração dos pellets de biomassa florestal e da lama biológica. Este processo tem como finalidade diminuir o tamanho de partícula de ambos os combustíveis, para que a alimentação fosse mais regular.

A avaliação da distribuição de partículas pode ser considerada tendo em conta a massa (g_k), o volume (m_i) ou o número (n_i). Poder-se-á, em casos específicos, usar a superfície ou uma dimensão linear, como processo para avaliar a abundância de partículas. Para ter um conhecimento da distribuição por tamanhos das partículas do combustível a utilizar nas experiências de combustão, recorreu-se ao cálculo da frequência de ocorrência em massa para os diferentes tipos de biomassa e carvão. Esta distribuição representa a razão entre a massa de partículas, com dimensão compreendida entre dp_k e dp_{k-1} , em relação à massa total de partículas da mistura.

$$g_k = \frac{m_k}{\sum m_k}$$

3-1

Com, $\sum g_k = 1$, $k=1,2,3,\dots, m$

Para efectuar a determinação da frequência em massa foi retirada uma amostra de cada um dos combustíveis a serem utilizados e seguidamente essa mesma amostra foi, classificada granulométricamente com recurso ao uso de peneiros. Os peneiros utilizados tinham

respectivamente uma malha de: 4; 2,8 e 1 mm para a biomassa. Para o carvão betuminoso utilizou-se peneiros com malhas de: 4,0; 2,8; 1,0; 0,71 e 0,5 mm. A Tabela 3-2 Tabela 3-3 sumariam os valores obtidos para as distribuições granulométricas.

Tabela 3-2. Distribuição de ocorrência em massa para os dois tipos de biomassa

		Classes granulométricas (dp _k , mm)			
		> 4,0	4,0 < dp < 2,8	2,8 < dp < 1,0	< 1,0
Distribuição granulométrica (g _k)	Resíduos florestais (pellets)	0,2915	0,1916	0,2638	0,2532
	Lama (PORTUCEL)	0,0460	0,1941	0,5063	0,2535

Tabela 3-3. Distribuição de ocorrência em massa para o carvão

	Classes granulométricas (dp _k)					
	> 4,0	4,0 < dp < 2,8	2,8 < dp < 1,0	1,0 < dp < 0,71	0,71 < dp < 0,50	< 0,50
Distribuição granulométrica (g _k)	0,4499	0,1083	0,2020	0,0573	0,0479	0,1346

3.6. Leito do reactor

O leito é constituído por areia (essencialmente sílica), que é um material particulado e inerte. Esta foi recolhida da camada superior da praia da Costa Nova (Ilhavo, Portugal). A areia recolhida foi posteriormente lavada repetidas vezes para extrair o sal, bem como outro tipo de constituintes indesejáveis e depois foi colocada a secar ao sol. Seguidamente, foi classificada granulométricamente com recurso a peneiros e foi seleccionada, tendo em vista a classe granulométrica de 500-710 µm.

Um leito do reactor piloto de leito fluidizado, é constituído aproximadamente por 17 kg de areia, o que perfaz 23 cm de altura de areia quando fixo.

3.7. Calibração dos alimentadores de biomassa

A calibração dos alimentadores, foi efectuada usando uma técnica simples. Esta técnica consistia em durante um determinado intervalo de tempo recolher uma determinada massa de biomassa para um receptáculo, previamente pesado, e depois pesar a biomassa recolhida e dividir esse valor pelo intervalo de tempo durante a qual esta foi recolhida.

$$\dot{m} = \frac{\text{massa recolhida no receptáculo}}{\text{variação do tempo}} = \frac{m}{\Delta t}$$

Eq 3-2

Para que possa existir um controlo do caudal a ser debitado, ou seja, para aumentar ou diminuir o caudal de biomassa a admitir ao leito fluidizado, foi utilizado um variador de corrente eléctrica (Dinverter) que permite variar a velocidade de rotação do motor e deste modo dar a possibilidade de regular o caudal mássico da alimentação de biomassa. O indicador é uma informação digital dada pelo variador de corrente eléctrica, que possa ser relacionada com o caudal mássico admitido. O procedimento de calibração dos alimentadores, consiste então em deixar descarregar o alimentador de biomassa um determinado tempo, numa dada posição do indicador e no final do processo pesar a massa descarregada. Efectua-se a repetição do processo diversas vezes, para diferentes valores de indicador do controlador de velocidade. Obtém-se assim uma curva de calibração para cada alimentador e material. As rectas de calibração têm a configuração seguinte:

$$\dot{m} \left[\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right] = a_0 + a_1 \cdot f(\text{indicador})$$

Eq 3-3

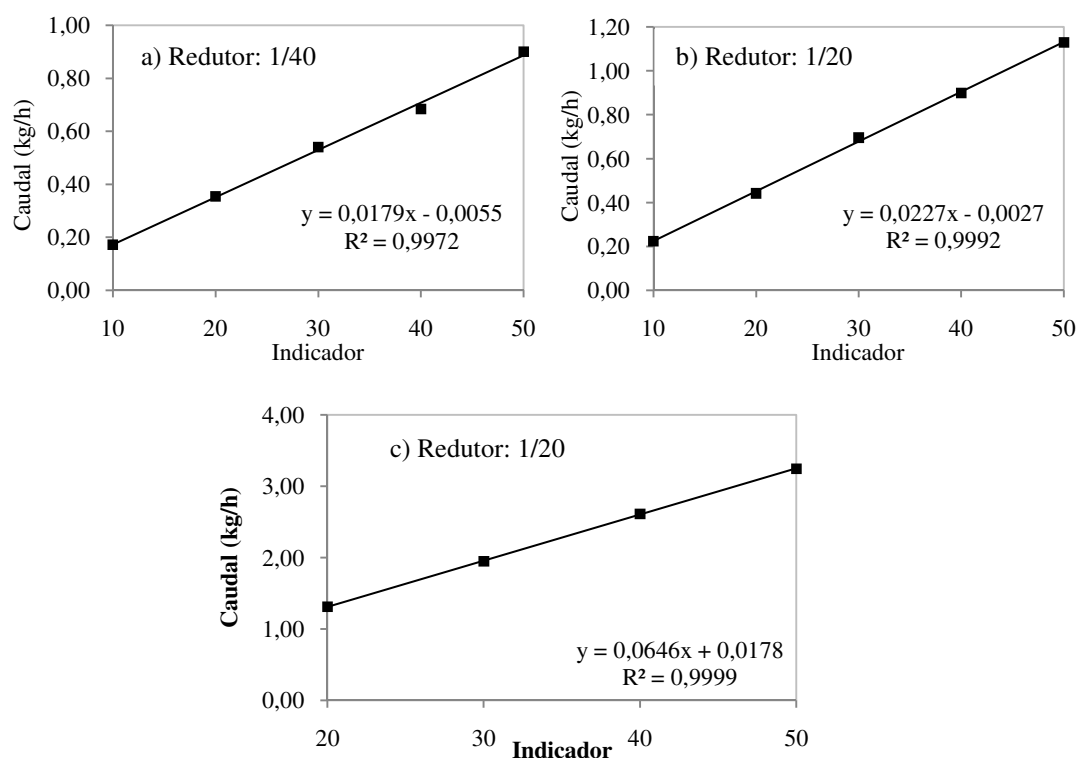


Figura 3-5. Caudal mássico (kg/h) em função do valor do indicador do controlador de velocidade para os alimentadores de lama biológica da ETAR da PORTUCEL (a), carvão betuminoso (b) e pellets de biomassa florestal (c).

Devido às diferentes especificidades de cada um dos combustíveis usados, características, físicas, distribuição granulométrica, tiveram que usar-se diferentes redutores de velocidade nos motores e parafusos sem-fim passo mais ou menos largo, para que as gamas de caudais mássicos a usar, fossem as adequadas. Como tal para a biomassa florestal usou-se um parafuso sem-fim com o passo largo e justo à caixa onde se encontra, isto para evitar problemas de bloqueio e aperto de

biomassa, que muitas vezes se verificam com este tipo de combustível e impedem uma alimentação continua. Usou-se um redutor de 1/40, acoplado a um sistema de desmultiplicação, semelhante a uma caixa de velocidades, permitindo assim o débito desejado de biomassa. Para as lamas biológicas e carvão usou-se uma desmultiplicação de 1/20 e parafusos sem-fim com o passo mais pequeno, pois as características físicas destes tipos de matérias não acarretam o tipo de problemas de transporte observados com os pellets de biomassa florestal.

Os valores obtidos das medições efectuadas, que permitiram obter as rectas de calibração dos alimentadores encontram-se em no anexo A.

3.7.1. Calibração com sensor de carga

A calibração com este tipo de equipamento era dispensável no âmbito do estudo a decorrer, pois a calibração foi efectuada com o processo descrito na secção 3.7 e com óptimos resultados. Porém o processo descrito atrás é moroso e consome muito tempo, pois tem que se montar e desmontar o dispositivo de recolha da massa cada vez que se pretende pesar, ou seja, para todos os pontos experimentais usados para a calibração dos alimentadores. Com o fim de tornar este processo mais expedito foi desenvolvido um dispositivo que permite medir em contínuo o caudal mássico em função dos indicadores. Este dispositivo consiste num sensor de carga.

Aquando do começo deste trabalho, este equipamento já estava montado, mas persistiam dúvidas acerca da sua real capacidade para determinar os caudais mássicos, pois nunca tinham sido efectuadas medições com este equipamento e comparados os resultados com a técnica descrita na secção 3.7, a fim de verificar a sua conformidade. Desde modo, decidiu efectuar-se a calibração do sistema de alimentação, para que futuramente este possa vir a ser usado. A calibração foi efectuada, mas apenas para o alimentador de biomassa florestal.

O sensor de massa fornece um sinal eléctrico, que irá variar consoante o acumular de massa de combustível do recipiente colocado no sensor. Este output de sinal é adquirido no computador em volts e convertido em massa (g) através de uma curva de calibração, previamente efectuada.

A Figura 3-6 é a curva de calibração que permite converter o sinal eléctrico do sensor de carga e o converte em massa (g). O Procedimento para ser obter os dados para da Figura 3-6 encontra-se descrito no anexo B.

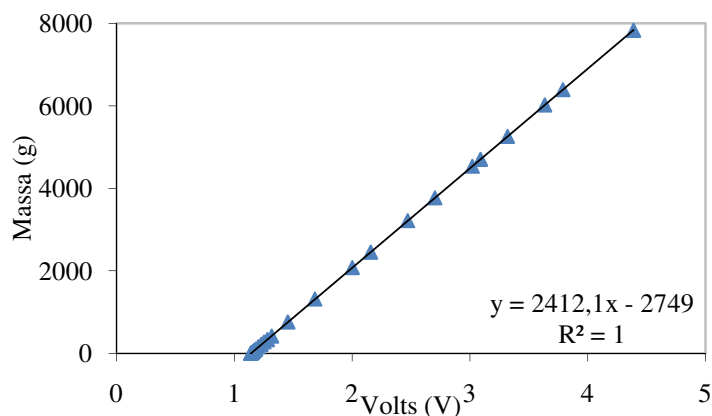


Figura 3-6. Peso (g) em função da diferença de potencial (Volt) medido na saída analógica do sensor de carga.

Fazendo uma regressão linear aos dados da Figura 3-6, obtém-se:

$$y = 2421,1 \cdot x - 2749,0$$

$$y \text{ [g]} = 2421,1 \left[\frac{\text{g}}{\text{volt}} \right] \cdot x \text{ [volt]} + 2749,0 \text{ [g]}$$

Eq 3-4

Conhecendo os parâmetros da curva de calibração do sensor de carga, procedeu-se à calibração dos alimentadores. Obtém-se então a Figura 3-7. Cada cor corresponde a uma serie de dados obtidos para um valor do indicador do variador de velocidade, assinalados com as bolas.

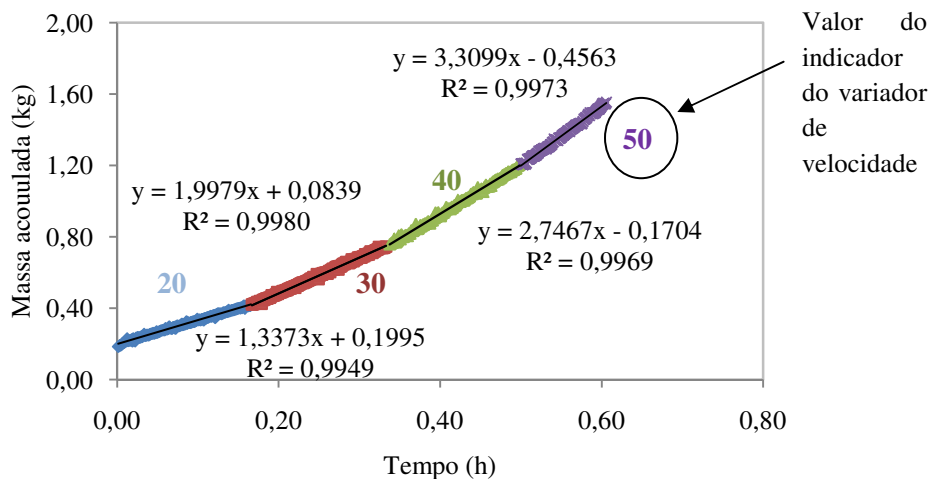


Figura 3-7. Dados obtidos do sensor de massa para diferentes posições do indicador

Com a Eq 3-4, convertem-se o sinal obtido do sensor de carga para massa. Pode-se portanto, para cada período de tempo seleccionar um conjunto de dados e para cada conjunto de dados traçar

uma recta (Figura 3-7). Esta irá fornecer o caudal de material depois de derivada cada recta em ordem ao tempo. Obtém-se deste modo o caudal para cada indicador.

$$y \text{ [g]} = m \left[\frac{\text{g}}{\text{s}} \right] \cdot t[\text{s}] + b[\text{g}]$$

Eq 3-5

Derivando assim cada uma das equações obtidas, tem-se o caudal de material debitado pelo alimentador da biomassa, para cada valor do indicador do controlador de velocidade de rotação do motor (Figura 3-8)

Efectuando a derivada da equação de cima temos que:

$$\frac{dy}{dt} = m \left[\frac{\text{g}}{\text{s}} \right]$$

Eq 3-6

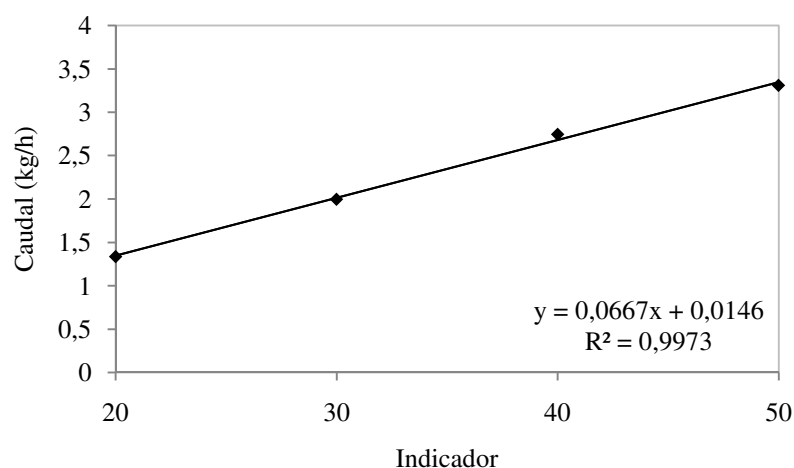


Figura 3-8. Curva de calibração do alimentador de biomassa florestal

Para efeitos de comparação entre os dois métodos de calibração dos alimentadores, representou-se a Figura 3-9. Como pode verificar-se, não existem diferenças significativas entre os dados obtidos para os dois métodos de calibração. Contudo, o método de calibração com o sensor de carga é mais expedito, pois não impõe paragens sucessivas para pesagem do material descarregado pelo alimentador.

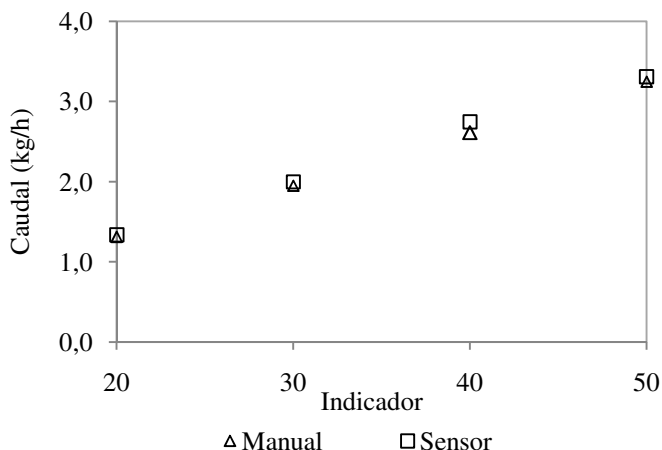


Figura 3-9. Comparação dos dados obtidos da calibração manual com a calibração efectuada com sensor

3.8. Alimentação de ar

A alimentação de ar é feita ar comprimido, proveniente da rede instalada no departamento. A instalação experimental permite efectuar adição de ar a dois níveis: no leito (ar primário) e também no *freeboard* (ar secundário). O caudal de ar fornecido ao reaktor é regulado por dois rotâmetros Khrono KG21122, cujas curvas de calibração se encontram na Figura 3-10.

A calibração dos rotâmetros foi efectuada: diluição de ar (21% de O₂ e 79% de N₂) com CO puro e uma pressão nanométrica de 0,3 bar. Condições de referência de P = 101330 Pa; T = 273 K;

$$Q_{ar} \text{ (L PTN/ min)} = a_0 + a_1 h$$

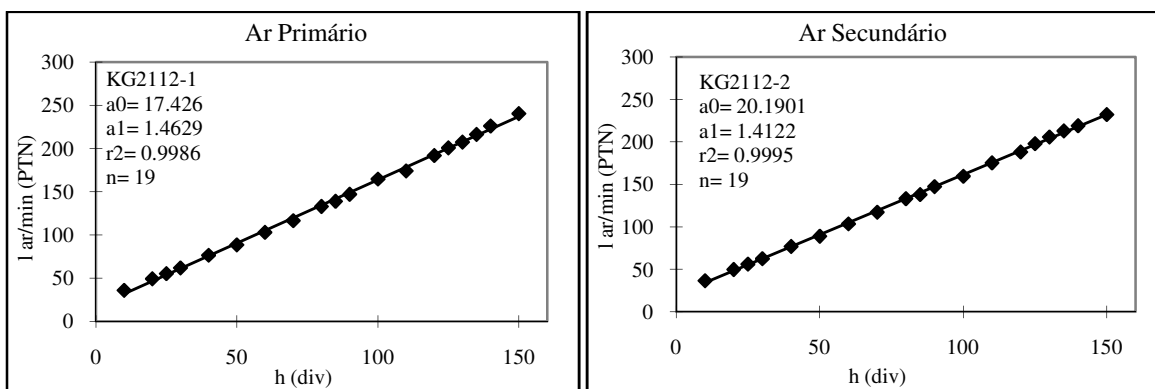


Figura 3-10. Curvas de calibração dos rotâmetros de ar primário e secundário, com os respectivos coeficientes das rectas de regressão linear. (Adaptação de Tarelho, 2001)

Capítulo 4.

4.1. Balanço mássico

O objectivo primordial desta secção é o de determinar as necessidades de ar de combustão, para os ensaios de combustão a realizar. O balanço mássico efectuado à instalação, tem como base o princípio da conservação da massa, ou seja, 1ª Lei da termodinâmica, em estado estacionário. Deste modo, sabendo a composição elementar do combustível a admitir ao leito, bem como o excesso de ar com que se pretende operar, pode saber-se a composição teórica dos gases à saída (assumindo a combustão completa), bem como o caudal de combustível a alimentar ao leito fluidizado para as diferentes condições operatórias.

O procedimento aplicado para o cálculo do balanço mássico é o descrito em Matos, (2004), como poderá constar-se, não detalha adequadamente a complexidade das reacções químicas que ocorrem no reator piloto de leito fluidizado. Porém é o suficiente para se saber as necessidades de ar de combustão aproximadas.

Para efectuar-se o cálculo deste balanço é conveniente estabelecer uma base de cálculo de referência, que tem que ver com a natureza ou estado do material a que se referem os cálculos. Neste caso foi seleccionada a unidade de material sólido a queimar [kg de combustível base seca (bs)]. Este tipo de cálculo prevê a distribuição de produtos de combustão por aqueles que aparecem em maiores quantidades. São estes: dióxido de carbono (CO_2), vapor de água (H_2O), oxigénio (O_2), azoto (N_2) e o dióxido de enxofre (SO_2). De fora ficam os produtos como os óxidos de azoto (NO_x), e outros produtos minoritários, pois a quantidade formada destes gases é muito pequena, quando comparada com a quantidade dos restantes produtos de reacção. As quantidades de NO-prompt e NO-térmico só são significativas para temperaturas elevadas ($> 1000^\circ\text{C}$) segundo Fenimore, (1971) e Zel'dovich, (1946), respectivamente. Como as temperaturas de operação do leito fluidizado a operar estão entre $750\text{-}900^\circ\text{C}$, a quantidade NO formada é pouco significativa. Já o NO-fuel apresenta uma composição significativa nos gases de saída, quando a composição do combustível apresenta elevadas quantidades de azoto, o que não é o caso Tabela 3-1.

No seu global o balanço mássico pode ser descrito na forma em baixo:

$$\left[\begin{array}{c} \text{combustível} \\ \text{(biomassa)} \end{array} \right] + [\text{ar de combustão}] = [\text{gases de combustão}] + [\text{cinzas}]$$

Eq 4-1

4.1.1. Composição ponderal do combustível

A composição ponderal do combustível diz respeito ao teor ponderal de cada elemento químico presente no combustível. Estes são referidos como fracção mássica do componente i numa mistura de n componentes em base seca (bs), ou seja, $w_{j,bs}$ onde j representa o elemento químico. (Tabela 3-1).

4.1.2. Composição do ar de combustão

O ar de combustão é ar atmosférico. Por conveniência, todos os cálculos efectuados referem-se as condições normais PTN (Temperatura 273 K e pressão atmosférica de 101,3 kPa). Pela forma como a equação do balanço mássico é desenvolvida, a composição do ar é referida por quilomole de oxigénio (kmol O₂), ou seja:

$$O_2 = \frac{y_{O_2}}{y_{O_2}} = 1 \text{ [kmol O}_2\text{/kmol O}_2\text{]}$$

Eq 4-2

$$N_2 = \frac{1 - y_{O_2}}{y_{O_2}} = 3,76 \text{ [kmol N}_2\text{/kmol O}_2\text{]}$$

Eq 4-3

$$H_2O = W_{v,ar} \cdot \left(\frac{1}{y_{O_2}} \right) \cdot \frac{\left(\sum y_{i,ar} \cdot M_i \right)}{18} = 7,66 \text{ [kmol H}_2\text{O/kmol O}_2\text{]}$$

Eq 4-4

O ar atmosférico é admitido ter uma massa molar de 28,85 g/mol, derivado da fórmula:

$$\begin{aligned} & y_{O_2} \cdot M_{O_2} + y_{N_2} \cdot M_{N_2} \\ &= 0,21 \cdot 32 + 0,79 \cdot 14 \\ &= 28,85 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Eq 4-5

Depois de conhecer a composição do ar de combustão e de se ter convertido as respectivas quantidades de cada um dos componentes para uma base comum (mol O₂), é conveniente estabelecer as necessidades de ar de combustão para as diferentes condições operatórias que se irão utilizar para os ensaios experimentais.

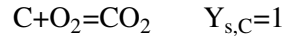
4.1.3. Consumo estequiométrico de oxigénio

Para o cálculo das necessidades estequiométricas de oxigénio, utiliza-se Eq 4-6:

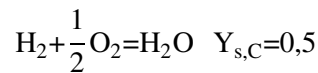
$$W_s = 32 \cdot \left[\sum \left(\frac{Y_{s,j} \cdot W_{j,bs}}{M_j} \right) - \frac{W_{O,bs}}{32} \right]$$

Eq 4-6

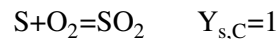
Definido a necessidade de oxigénio necessário, para oxidar o elemento i, tem-se que:



Eq 4-7



Eq 4-8



Eq 4-9

Como já foi referido anteriormente, o azoto do combustível bem como o azoto do ar de combustão, dão origem a uma quantidade de NO_x que pode ser desprezado em termos de balanço mássico (Matos, 2004). O enxofre por outro lado, é calculado por excesso, pois é sabido que parte dióxido de enxofre produzido é fixado nas cinzas na forma de sulfatos (Matos, 2004).

4.1.4. Excesso de ar

As necessidades de excesso de ar têm que ver com o facto de que quando se fornece somente o ar estequiométrico, ou seja, a quantidade de ar que teoricamente seria necessário para oxidar todo o combustível não ser suficiente para o converter. Isto em resultado de limitações de transferência de massa e gradientes de temperatura, é conveniente fornecer uma quantidade de oxidante em excesso relativamente ao valor estequiométrico, de modo a garantir uma conversão aceitável do combustível. Sendo assim, terá de fornecer-se uma quantidade extra de ar, para que a conversão da biomassa seja a maior possível. Esta adição de um ar suplementar ao estequiométrico, serve também para aumentar a turbulência no sistema de reacção, aumentando assim o contacto do ar com o combustível e minorando, deste modo, os problemas associados à emissão de compostos inqueimados.

O excesso de ar define-se como:

$$z = 100 \cdot \left(\left(\frac{W_a}{W_e} \right) - 1 \right)$$

Eq 4-10

4.1.5. Equações de cálculo do balanço mássico

Depois de definidas as condições e a estequiometria, definiu-se o balanço mássico, na forma da Eq 4-11:

$$\left(\frac{W_{C,bs}}{12}, \frac{W_{H,bs}}{2}, \frac{W_{N,bs}}{28}, \frac{W_{S,bs}}{32}, \frac{W_{H_2O,bs}}{18}\right) + \frac{W_a}{32} * [1 * (O_2) + 3,76 * (N_2) + 7,66 * W_{va} * (H_2O)] =$$

$$n_{CO_2} + n_{H_2O} + n_{O_2} + n_{N_2} + n_{SO_2}$$

Eq 4-11

Como pode verificar-se, este tipo de formalismo é simples e aplica-se somente aos componentes que se formam em maioria, deixando de fora os compostos que se formam em menor quantidade. As simplificações efectuadas são: considerar a combustão completa e que portanto, não existe formação de monóxido de carbono, ou outras espécies inqueimadas. Não considerou-se a formação de NO_x, e o azoto (combustível e do ar) aparece na forma de N₂. Apesar da simplicidade do balanço mássico apresentado, este permite estimar de um modo suficientemente rigoroso as necessidades de ar de combustão do ponto de vista operacional, que é o objectivo primordial ao efectuar este balanço mássico

4.2. Ensaio experimentais

A primeira serie de dados experimentais, compreende a queima de pellets de biomassa florestal e a segunda a co-combustão de lamas biológicas de ETAR de uma indústria de pasta de papel, com carvão betuminoso. O intuito desta realização experimental é o de verificar experimentalmente a influência que o teor em matéria volátil, provoca na queima de biomassa em leito fluidizado. Para efectuar os ensaios experimentais, foi colocado um leito de 0,23 m de altura na câmara de combustão, com as características descritas secção 3.6 deste trabalho. A alimentação de biomassa e carvão foi efectuada para ambos os ensaios, queima de pellets e co-combustão de lamas e carvão, com o auxílio de unidades independentes de parafusos sem-fim, com a capacidade de dosear o combustível a admitir ao RPLF, como desejado. Os alimentadores foram calibrados e as respectivas rectas encontram-se representadas no ponto **Erro! A origem da referência não foi encontrada..** A adição de ar de combustão é efectuada em dois estágios: i) ar primário injectado na base do leito por meio de uma placa de distribuição ii) ar secundário adicionado no freeboard 0,20 m acima do leito fixo, juntamente com o tudo de admissão de pellets. A temperatura no leito é controlada independentemente das outras variáveis operacionais, por meio das sondas de arrefecidas imersas no leito.

4.3. Resultados experimentais e análise de dados

4.3.1. Combustão de pellets de resíduos florestais

Os ensaios com pellets foram efectuados com as condições operatórias, descritas na Tabela 4-1. O procedimento para operar o RPLF consiste no ajuste de caudal de ar primário, de forma a manter a velocidade superficial aproximadamente três vezes superior à velocidade mínima de

fluidização, ou seja, $0,3 \text{ m.s}^{-1}$. O ar primário representa em todos os ensaios 80% do ar total de combustão e o ar secundário representa por diferença 20% do ar de combustão total. Para ajustar as condições operatórias à estequiometria desejada efectuam-se variações no caudal de biomassa a admitir ao RPLF.

Os dados recolhidos foram obtidos em estado estacionário para as diversas condições de operação. Quer isto dizer que após uma mudança na condição estequiométrica deixou-se estabilizar o sistema durante o tempo necessário para que a temperatura e composição gasosa se mantivessem estáveis e só depois se iniciou a recolha dos dados. O tempo de amostragem para cada gás situa-se nos quatro minutos.

Tabela 4-1. Condições operatórias para os ensaios com pellets de biomassa florestal

Ref. ⁴ xx-yy	Ar total		Excesso de ar (%)
	Ar primário (% vol.)	Ar secundário (% vol.)	
20-80	80	20	20
30-80	80	20	30
40-80	80	20	40
60-40	80	20	60
80-80	80	20	80

4.3.1.1. Perfis axiais de temperatura e pressão

Os perfis axiais de pressão e temperatura estão representados na Figura 4-1. Como se pode verificar-se, existe um máximo de pressão no reactor na base do leito. No que respeita à temperatura, verifica-se que esta aumenta do leito até à zona de admissão de biomassa, onde atinge um máximo, e que depois decresce até à zona de escape do reactor. Verifica-se que a temperatura é ligeiramente mais elevada para a condição de operação que apresenta uma condição de excesso de ar mais baixo. O pico de temperatura no freeboard está relacionado com uma característica específica da biomassa: o teor em matéria volátil (Tabela 3-1) e com o ponto de alimentação da biomassa. A conjugação destes dois factores leva a que a desvolatilização e oxidação da biomassa sejam muito rápidas e no que é essencial, libertada neste ponto. Isto porque no ponto de injeção da biomassa, a temperatura é muito elevada, devido ao calor libertado pelas reacções de oxidação dos compostos voláteis, resultantes da desvolatilização da biomassa neste ponto. Este comportamento vem descrito na literatura como sendo característico dos combustíveis com elevado teor em matéria volátil, (Tarelho et al 2005; Scala 1997).

⁴ A referência xx-yy do ensaio experimental tem o seguinte significado:

xx – percentagem do excesso de ar
yy – percentagem de ar primário do ar total de combustão

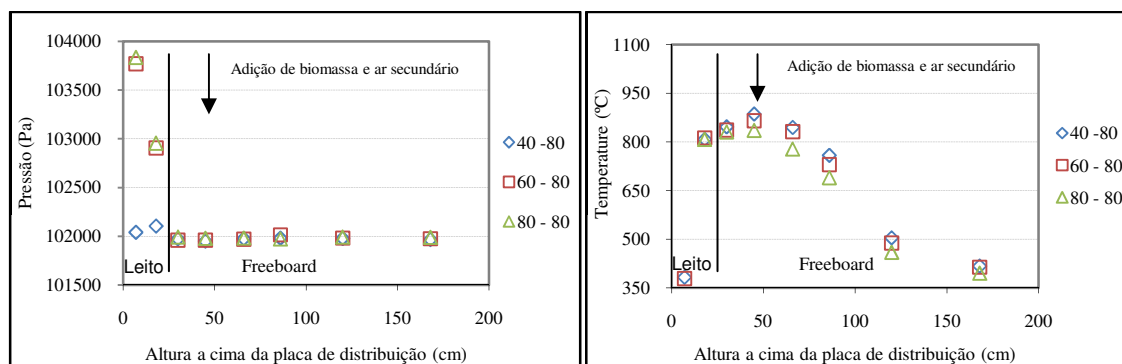


Figura 4-1. Perfis axiais de pressão e temperatura no RPLF

4.3.1.2. Perfis axiais de concentração de gases

Na Figura 4-3 encontram-se representados os perfis axiais de concentração para os gases NO, CO₂, CO e O₂ durante o ensaio realizado. Como pode verificar-se a concentração de NO aumenta do interior do leito para a superfície do freeboard, onde é atingido o máximo de concentração. O NO formado deriva principalmente do NO-fuel, que é formado por oxidação do azoto presente no combustível, pois as temperaturas de operação não são suficientemente elevadas para permitirem uma formação significativa de NO térmico a partir do N₂ do ar de combustão. Os outros tipos de NO são o NO-prompt e o NO-térmico que se formam a elevadas temperaturas (> 1000 °C) e derivam da oxidação de alguns compostos que formados durante a combustão e pela oxidação do azoto atmosférico, respectivamente. Depois de atingir o máximo de concentração na superfície do leito, a concentração de NO vai descendo progressivamente ao longo do freeboard. Esta diminuição deve-se, entre outros aspectos, ao carácter oxidante do NO que vai reagindo com outras espécies redutoras (partículas e gases) e ao efeito de diluição do ar secundário, que como pode verificar-se na Figura 4-3, logo após a injeção de ar secundário existe uma diminuição da concentração de NO

O perfil de concentração de CO₂ é caracterizado por uma baixa concentração no interior do leito. Na superfície do leito a concentração CO₂ de é significativamente superior à amostrada no interior do mesmo, apresentando variações mínimas ao longo do *freeboard*. Este facto leva à conclusão de que para materiais com um elevado teor em matéria volátil, a combustão no interior do leito tem pouca expressão, sendo a região localizada entre a superfície do leito até à injeção de combustível e ar secundário, a zona do *freeboard* onde ocorre a maior conversão de combustível.

Devido à localização do tubo de admissão de biomassa, coincidir com a zona de temperaturas mais elevada, existe o interesse em perceber até que ponto a biomassa desvolatiliza dentro do tubo de admissão de biomassa e ar secundário. Com este intuito, começou-se por avaliar o escoamento gasoso dentro do tubo de admissão da biomassa. Para perceber se o caudal de ar secundário impulsiona a partícula, se é a força da gravidade que a faz cair, ou ainda se esta sofre um atraso na sua queda, devido à velocidade em sentido ascendente que os gases de combustão têm, efectuou-se o cálculo da velocidade o escoamento gasoso dentro do tubo de admissão de biomassa.

$$\dot{G}_{ar}=50L\cdot\min^{-1}=8,33\cdot10^{-4}\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$$

$$\dot{G}_{ar}=A\cdot v_{ar,secundário} \Leftrightarrow v_{ar,secundário}=\frac{\dot{G}_{ar}}{A}$$

$$\Leftrightarrow v_{ar,secundário}=\frac{8,33\cdot10^{-4}}{\pi\cdot\left(\frac{0,0617}{2}\right)^2}=0,28\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

Sabendo que a velocidade de fluidização se encontra no intervalo de 0,27-0,3 m.s⁻¹, pode afirmar-se que numa condição de operação normal, a velocidade de queda da partícula será algo semelhante à velocidade de uma partícula num fluido parado. Assim sendo, calculou-se a velocidade terminal de uma partícula de biomassa num fluido parado. Conhecendo a velocidade terminal de uma partícula biomassa, sabe-se quanto tempo esta leva a cair pelo tubo de admissão. Pode-se então depois, saber o quanto a partícula irá aquecer e, em consequência desse aquecimento desvolatilizar.

Quando uma partícula sólida cai num fluido parado, sob a acção da força da gravidade a sua velocidade irá aumentar até que a força resultante do peso e da impulsão seja idêntica à força de atrito com o fluido. Nestas circunstâncias a partícula movimenta-se a uma velocidade constante, isto é, à velocidade terminal, u_t . Nestas situações verifica-se a seguinte igualdade:

$$Ga = C_d \cdot Re_t^2$$

Eq 4-12

Desenvolvendo os termos de Ga e Re_t , vem que:

$$Re = \frac{u_0 \cdot \rho_g \cdot d_p}{\mu_g} \quad e \quad Ga = \frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{\rho_p - \rho_g}{\mu_g^2} \cdot \rho_g \cdot d_p^3$$

Eq 4-13

$$u_t^2 = \frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{\rho_p}{C_d \cdot \rho_g} \cdot d_p$$

Eq 4-14

que permite calcular u_t para qualquer partícula de tamanho d_p . Porém C_d é também função de u_t pelo que o cálculo não é directo, pois não é fácil de explicitar $u_t=f(dp)$. Existem vários métodos para u_t uma vez conhecido d_p : gráfico, numérico, iterativo e analítico a partir de formular explícitas. Para o cálculo de velocidades terminais presentes neste trabalho, decidiu-se usar o método geral, ou seja, o método analítico a partir de fórmulas explícitas. Para evitar as limitações na precisão do método gráfico, foram deduzidas as seguintes expressões, Matos & Pereira (2006), para o cálculo analítico de u_t :

$$\log\left(\frac{1}{Ga^3}\right) = 0,7841 + 0,7107 \cdot \log\left(\frac{Re_t}{C_d}\right)^{\frac{1}{3}} + 0,1898 \cdot \left[\log\left(\frac{Re_t}{C_d}\right)^{\frac{1}{3}}\right]^2 + 0,06289 \cdot \left[\log\left(\frac{Re_t}{C_d}\right)^{\frac{1}{3}}\right]^3$$

$$\log\left(\frac{Re_t}{C_d}\right)^{\frac{1}{3}} = -1,387 + 2,153 \cdot \log Ga^{\frac{1}{3}} - 0,548 \cdot \left(\log Ga^{\frac{1}{3}}\right)^2 + 0,05665 \cdot \left(\log Ga^{\frac{1}{3}}\right)^3$$

Eq 4-15

Com a fórmula seguinte é possível obter directamente a velocidade terminal da partícula

$$\left(\frac{Re_t}{C_d}\right)^{\frac{1}{3}} = \left[\frac{3}{4} \cdot \frac{\rho_G^2}{\mu_G \cdot g \cdot (\rho_p - \rho_G)}\right]^{\frac{1}{3}} \cdot u_t$$

Eq 4-16

Através deste procedimento, chegou-se a um valor médio para a velocidade terminal das partículas (anexo A, mostra as tabelas de cálculo). Médio porque a velocidade terminal depende da temperatura do fluido que a partícula atravessa, neste caso o ar, e como a temperatura do ar é variável ao longo de todo o comprimento do tubo de descarga, a velocidade irá variar ($v(T)$) como a temperatura do *freeboard* varia. Deste modo temos que a velocidade média da partícula é calculada por:

$$\bar{v} = \frac{\sum_{i=1}^n v_i}{n} = 1,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

Eq 4-17

O cálculo efectuado é portanto para uma partícula individualizada, mas o que frequentemente se observa é que as partículas não caem separadas individualmente, ou seja, isoladas fisicamente o suficiente, para que a perturbação no escoamento efectuada por cada uma não influencie a partícula mais próxima. O que se verifica na realidade, é então um aglomerado de partículas que se mantêm juntas. Como se pode ver na Figura 4-2, as partículas de biomassa podem adquirir dentro do tubo de admissão de biomassa, várias configurações de queda. As partículas podem cair separadamente, em linha umas com as outras ou cair em aglomerado. Assim sendo, a velocidade de queda da biomassa será sempre imprevisível, porém, pode fazer-se uma aproximação do que poderá ser a velocidade terminal dentro do tubo de admissão, como calculado anteriormente. Essa velocidade será para uma partícula individual, isto porque uma partícula individualizada não está sujeita a qualquer tipo de interacção com outras partículas, e como tal, irão ser as suas características individuais a ditar a velocidade terminal e não se terá em conta os fenómenos que acontecem nas outras configurações de queda. Deste modo, chega-se a um valor de velocidade terminal que será um valor mínimo, pois os outros fenómenos associados, como sejam o de força de arrasto e o facto de existir um fluxo descendente de ar e ainda devido a ter-se

considerado a temperatura como a do *freeboard* (temperatura usada peca por excesso) irão aumentar a velocidade de queda e não o contrário.

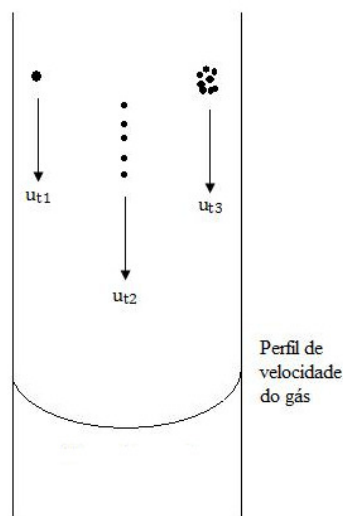


Figura 4-2. Queda de partículas de biomassa pelo tubo de admissão ao leito fluidizado

O estudo da velocidade terminal de uma partícula de biomassa permite então concluir que, esta sofre aquecimento dentro do tubo de admissão de biomassa e como consequência irá desvolatilizar uma pequena parte da matéria volátil. Isto porque, a velocidade terminal média da partícula é de $1,81 \text{ m.s}^{-1}$ e o tubo de admissão tem um comprimento de 1,8 m. A partícula passa portanto um pouco menos de 1 s dentro do tubo de admissão tendo portanto tempo para perder apenas uma parte pouco significativa da matéria volátil. Assim sendo, a temperatura atingida na zona do local de descarga, não é derivada da queima de compostos voláteis provenientes da desvolatilização do material no tubo de descarga.

Analizando o perfil de concentração de O_2 , verifica-se que existe um consumo de O_2 desde o interior do leito para a sua superfície. Na zona de injeção do ar secundário a concentração de O_2 , apresenta um pico, ao que se segue um decrescimento na parte superior do freeboard. O perfil de concentração de O_2 é complementar ao observado para o CO_2 . Se cruzarmos a informação do perfil de temperatura com o de concentração de CO_2 e O_2 , verifica-se que existe uma relevante coerência entre os dados, ou seja, na zona referida existe elevado consumo de O_2 e formação de CO_2 , com um correspondente aumento de temperatura.

O perfil de CO mostra que a concentração deste gás aumenta do interior para a superfície do leito, onde atinge o máximo de concentração. Verifica-se depois que esta baixa significativamente no local de descarga de biomassa e ar secundário, indo diminuindo a sua concentração ao longo do freeboard no sentido do topo do reactor.

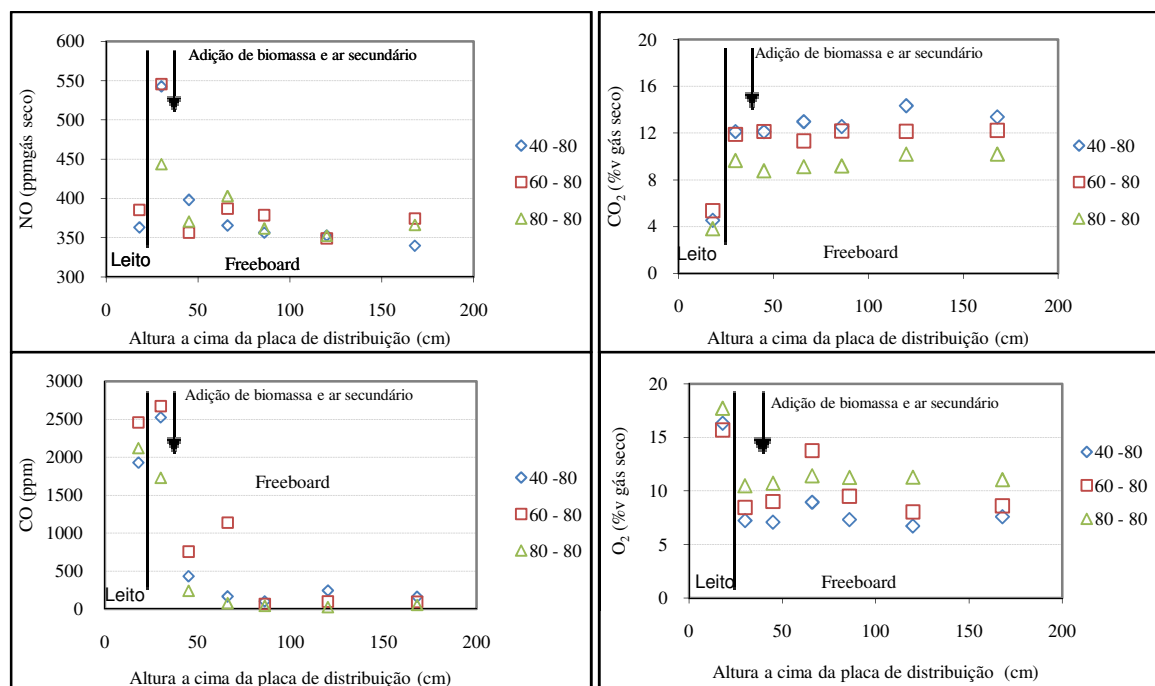


Figura 4-3. Perfis axiais de concentração de NO, CO₂, CO e O₂ (legenda de acordo com a Tabela 4-1)

4.3.1.3. Efeito do excesso de ar no perfil de temperatura e composição nos gases de exaustão

Esta secção serve para se perceber qual a influência do excesso de ar, na composição dos gases de exaustão e no perfil de temperaturas.

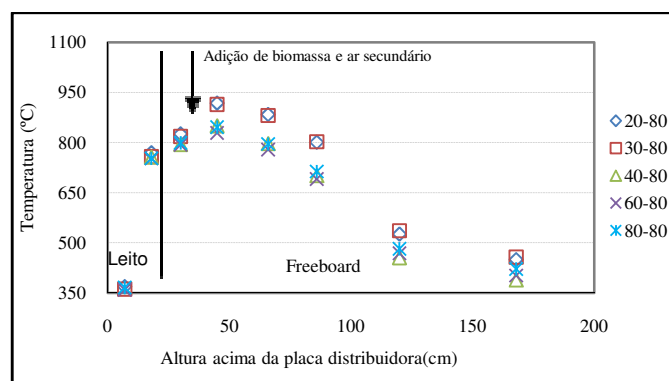


Figura 4-4. Influência do excesso de ar no perfil de temperaturas (legenda da figura de acordo com a Tabela 4-1).

Os perfis de temperatura obtidos com um menor excesso de ar (20 e 30%) apresentam temperaturas superiores ao longo de todo o reactor, à excepção do leito Figura 4-4. Relativamente aos excessos de ar mais elevados (40,60 e 80%). Este facto tem que ver com a diminuição do

caudal de biomassa admitido ao reaktor, pois o sistema opera com um caudal de ar constante e para aumentar o excesso de ar, diminui-se o caudal de biomassa.

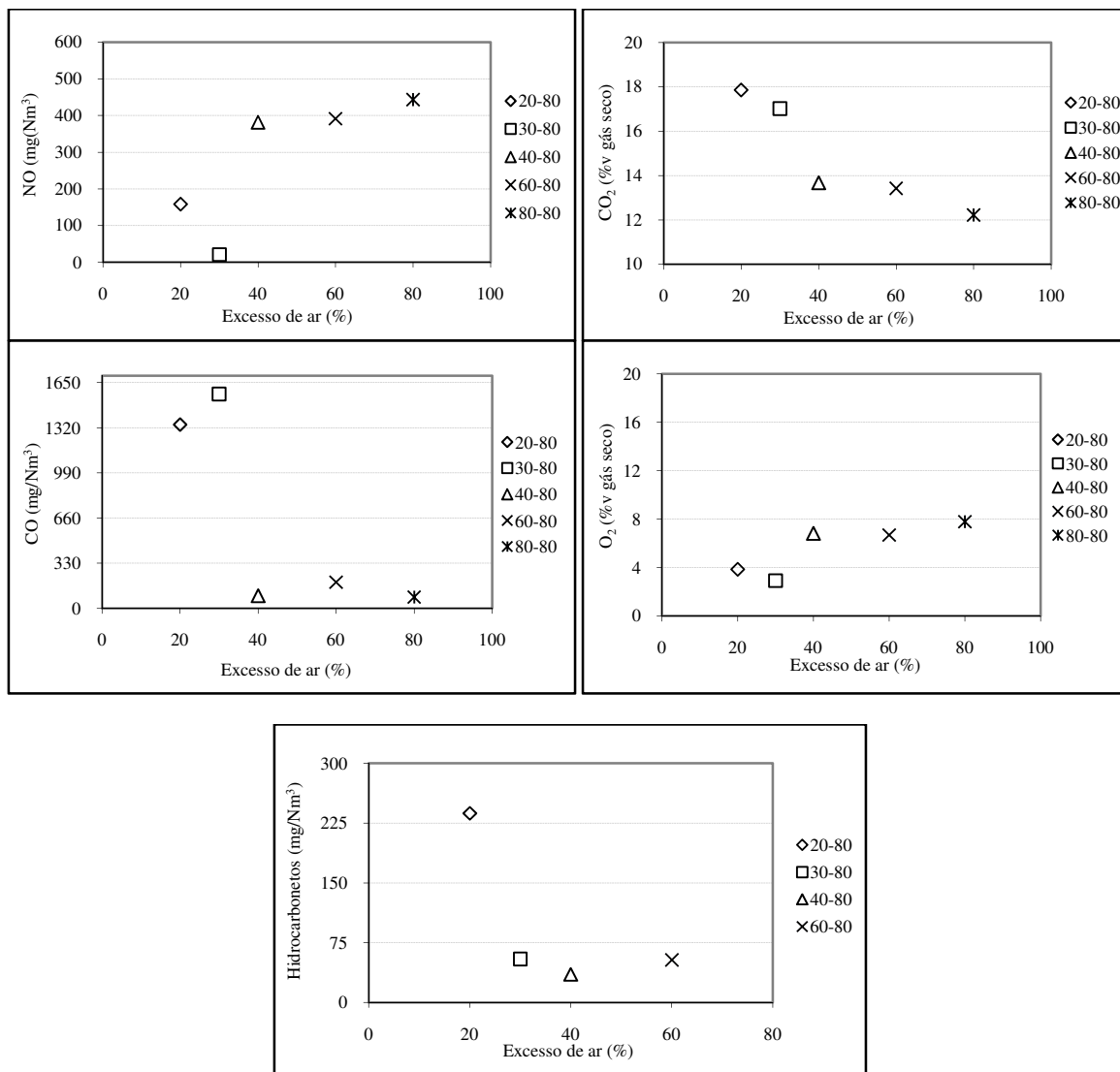


Figura 4-5. Concentração de CO₂, O₂, hidrocarbonetos expressos como CH₄, CO e NO nos gases de exaustão (legenda da figura de acordo com a Tabela 4-1).

Na Figura 4-5 estão representados as diversas concentrações para os gases de exaustão medidos, NO, CO₂, CO, CH₄ e O₂ para as diferentes condições operatórias experimentadas. Para o NO, verifica-se um aumento da concentração deste gás com o incremento do excesso de ar utilizado. A concentração deste gás atinge um máximo de 450 mg/Nm³ para um excesso de ar de 80%. Este facto deverá prender-se com o aumento da oxidação do azoto presente do combustível, por maior disponibilidade de ar de combustão. A medição para a condição de operação de 80% de excesso de ar não consta na medição de hidrocarbonetos, pois esta apresentava erros experimentais e como tal foi excluída.

O facto de existir um maior de excesso de ar relativamente ao estequiométrico faz com que exista um aumento da concentração de oxigénio nos gases de saída. Já o CO₂, os hidrocarbonetos

medidos como CH_4 e o CO , apresentam um comportamento inverso aos gases apresentados anteriormente. Para o caso do CO_2 , a diminuição da sua concentração com o aumento do excesso de ar é consequência imediata de existir uma maior quantidade de ar de combustão, relativamente ao estequiométrico, o que dilui a concentração de CO_2 . Assim sendo, com o aumento das percentagens de excesso de ar de 20 para 80%, subsiste um efeito de diluição do CO_2 , traduzido por uma diminuição da concentração do mesmo com o aumento do excesso de ar. No caso do CO e CH_4 , poderá não ser apenas um efeito de diluição, mas também um aumento da reacção destes compostos com o O_2 presente do ar de combustão. O facto da oxidação do CO e CH_4 não se fazer notar no perfil de CO_2 , teve ver com o facto destes gases se apresentarem em concentrações muito baixas.

Para o excesso de ar de 30% relativamente à concentração de CO , existe um aumento da concentração deste gás relativamente à condição de 20% de excesso de ar. Esta observação reflecte que a condição de excesso de ar com que se estava a trabalhar, não deveria de ser a condição de excesso de ar de 30%, mas sim uma condição inferior.

4.3.2. Co-combustão de lamas biológicas e carvão

Os ensaios de co-combustão de lama e carvão têm como objectivo verificar as diferenças na combustão de um combustível um baixo teor em matéria volátil (carvão) com um combustível com um elevado teor em matéria volátil (lama biológica); ver Tabela 3-1. Deste modo, para uma estequiometria seleccionada realizaram-se experiências nas quais a fracção mássica de carvão e lamas biológicas era modificada. As condições operatórias de estequiometria e fracção de combustíveis utilizados acham-se descritas na Tabela 4-2. As condições em termos de altura de leito e de velocidade de fluidização, são semelhantes as descritas para os ensaios com os pellets de biomassa florestal (Capítulo 3).

Tabela 4-2. Condições operatórias para os ensaios de co-combustão de lama e carvão

Ref. ⁵ xx-yy-zz	Ar total		Excesso de ar (%)
	Ar primário (% vol.)	Ar secundário (% vol.)	
20_80_50	80	20	50
50_50_50	80	20	50
80_20_50	80	20	50

⁵ A referência xx-yy-zz do ensaio experimental tem o seguinte significado:

xx – percentagem de lama
yy – percentagem de carvão
zz – percentagem de excesso de ar

4.3.2.1. Perfis axiais de temperatura e pressão

Na Figura 4-6 estão representados os perfis axiais de temperatura, para as diferentes condições de co-combustão. A temperatura do leito manteve-se constante durante todos os ensaios, cerca de 800 °C. Conforme pode observar-se, a temperatura sobe do interior do leito para a sua superfície. Depois nota-se uma diminuição gradual ao longo de todo o *freeboard*. No caso do ensaio experimental com o menor teor em lama, as temperaturas observadas no perfil de temperatura, são superiores na região do *freeboard*, relativamente aos perfis representados com teores de lama biológica superiores.

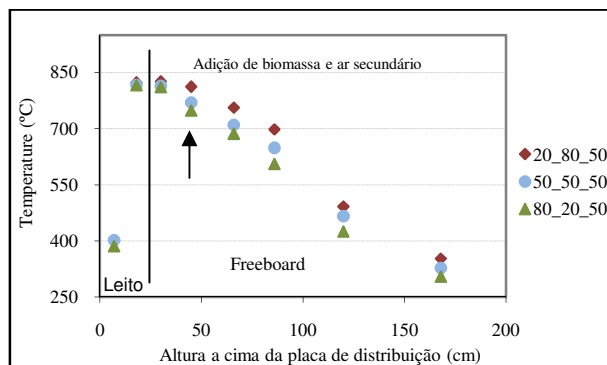


Figura 4-6. Perfis axiais de temperaturas para as diferentes condições de co-combustão (legenda de acordo com a Tabela 4-2)

4.3.2.2. Perfil axiais de concentração de gases

Na Figura 4-7 estão representados os perfis de concentração ao longo do RPLF, para os diferentes gases medidos (NO, CO₂, CO e O₂), ao longo dos ensaios para a co-combustão de lama e carvão. O perfil de concentração de NO revela um pico de concentração na região acima do leito, entre a superfície do leito e o ponto de descarga da lama, carvão e ar secundário. Este perfil mostra, que a formação do NO está relacionada com a combustão da lama e do carvão na região inferior do *freeboard*. Depois de atingido o pico e à semelhança do que acontece na queima de pellets de resíduos florestais, a concentração de NO diminui significativamente entre esse ponto e a região situada acima do ponto de adição do ar secundário.

Relativamente ao perfil de concentração de CO₂, este mostra que uma parte muito importante do processo de combustão acontece na região acima do leito, uma vez que este gás apresenta uma concentração no leito inferior à concentração observada no *freeboard*. Verifica-se uma diminuição da concentração de CO₂ na zona de admissão de ar secundário, que se deve à diluição pelo ar secundário. Se efectuar-se uma comparação com o perfil de CO₂ com o de O₂ verifica-se que são coerentes e que onde existe um aumento da concentração de CO₂ na zona superior do leito, existe um consumo de O₂, e onde existe uma diminuição da concentração de CO₂ por diluição, existe um aumento de O₂ pela adição de ar secundário.

Dada à natureza da lama, em particular do que diz respeito ao conteúdo em matéria volátil, verifica-se que ao substituir o carvão pela lama de 20%, para 50% de lama, existe um aumento da concentração de CO₂. Este aumento está relacionado com a transferência da combustão em fase

heterogénea no leito, para a fase homogénea dos voláteis no *freeboard*. Pena é não se verificar na fracção de 80% de lama, que como foi referido anteriormente, apresenta valores não coerentes, devido a um erro experimental.

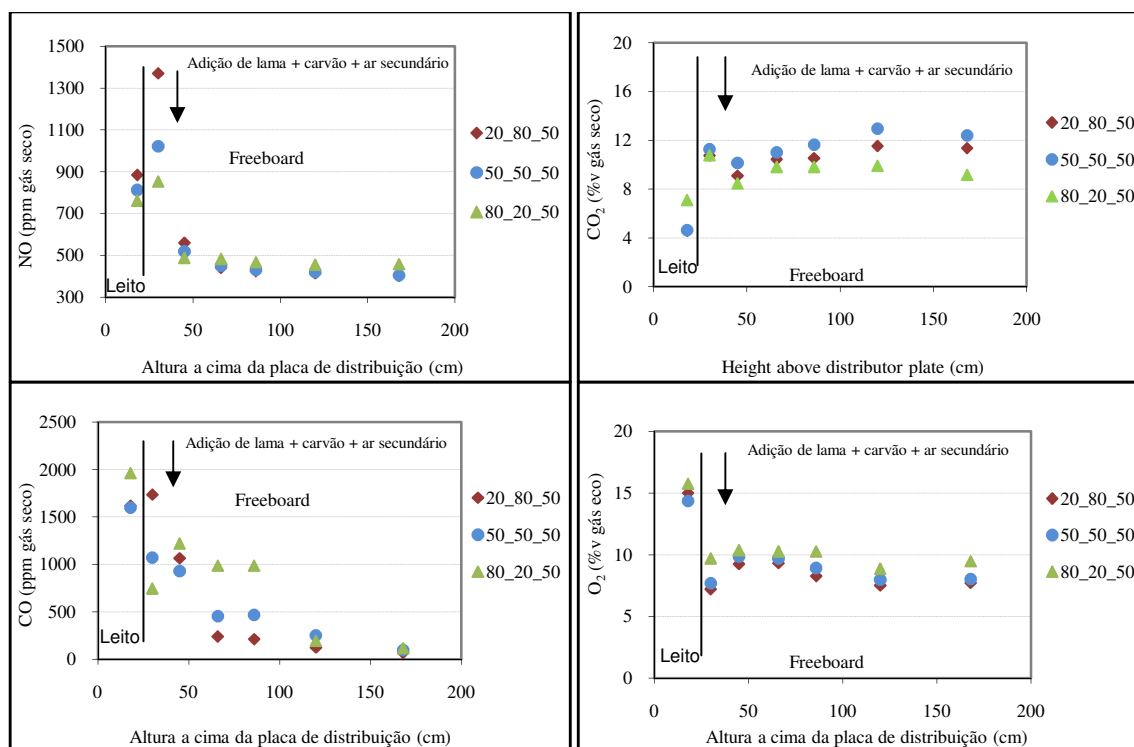


Figura 4-7. Perfil axial de concentração de NO, CO₂, CO e O₂ para as diferentes condições de co-combustão (legenda de acordo com a Tabela 4-2).

A concentração de CO aumenta do interior do leito, para a sua superfície onde atinge o máximo de concentração. Porém, a concentração de CO no interior do leito é baixa, quando comparada com a verificada na co-combustão de lama biológica com carvão (Tarelho & Matos, 2005)., e que é coerente com o perfil de CO₂. Este facto revela que a região interior do leito contribui de uma maneira pouco significativa para o processo de combustão de biomassa. A concentração do CO diminui depois ao longo do freeboard, em particular depois da injeção do ar secundário, em resultado da oxidação e diluição pelo ar de combustão.

Capítulo 5.

5.1. Modelo de balanço mássico

Nesta secção, pretende-se desenvolver um modelo de balanço de massa ao RPLF, para tentar-se compreender como e onde ocorre a distribuição de produtos da combustão de biomassa ao longo do reactor. Após a formulação do balanço mássico, pretende-se comparar os resultados obtidos com os dados experimentais para as concentrações de gases discutidos na secção 4.2. Posteriormente os dados obtidos por este modelo, serão úteis para o modelo de balanço de energia, com vista ao cálculo do perfil de temperatura.

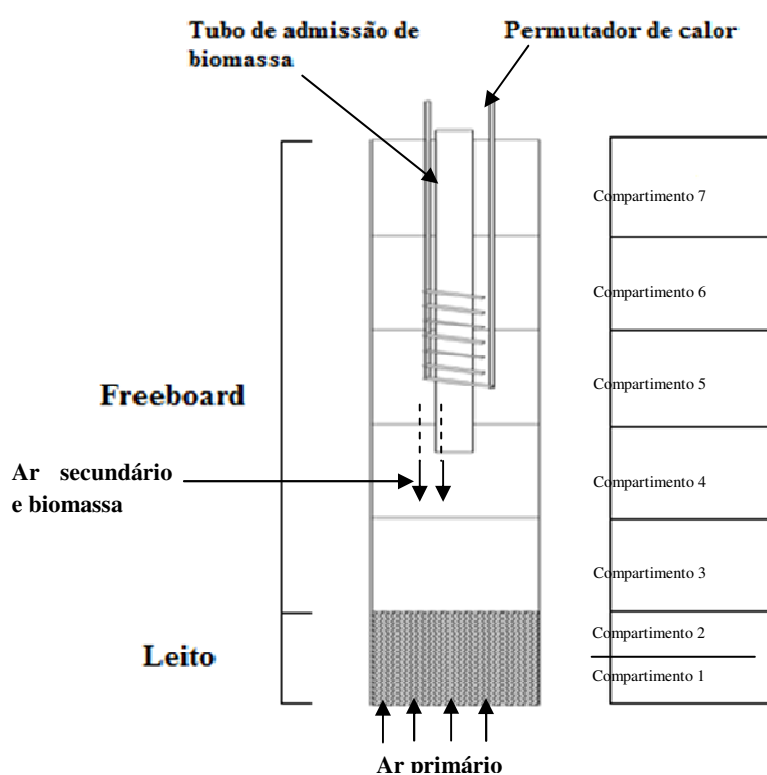


Figura 5-1. Esquema da divisão do leito fluidizado em compartimentos para efeitos de aplicação do modelo de balanço mássico

Para efeitos de modelação considerou-se, que o RPLF é dividido em sete compartimentos considerados e que em cada compartimento a temperatura e as concentrações dos gases são iguais em todos os pontos desse compartimento (Figura 5-1). Os compartimentos 1 e 2, dizem respeito ao leito. Ambos os compartimentos do leito são considerados, cada um como um reactor perfeitamente agitado e como tal apresentam uma composição em termos de concentração de gases e temperatura homogénea em todos os seus pontos. O terceiro compartimento é limitado inferiormente pela superfície do leito e início do freeboard, onde se dá o rebentamento das bolhas. Esta é uma zona de difícil de modelização, pois existe um conjunto de fenómenos de elevada

complexidade a ocorrerem. Não se tem por isso em consideração o efeito do rebentamento das bolhas. Seguidamente, o quarto compartimento inclui a admissão de biomassa e o ar secundário. O quinto e sexto compartimentos incluem o tubo de ar secundário e o permutador de calor. Em último lugar, o sétimo compartimento abrange a zona final do RPLF, com os tubos de entrada e saída de água do permutador de calor assim como o tubo de admissão de biomassa e ar secundário.

Como vem vindo a ser descrito no decorrer deste trabalho, a biomassa é decomposta por acção do calor em compostos voláteis e carbonizado. Neste modelo, optou-se por considerar com base no ponto 2.4.1.2, que a decomposição térmica da biomassa dá origem a 20% de carbonizado e 80% compostos voláteis, que são oxidados a CO_2 e H_2O . O modelo construído, permite então admitir uma qualquer distribuição espacial da libertação de voláteis e carbonizado, nos vários compartimentos, bem como decidir que percentagem do total dos compostos voláteis ou carbonizado que arde e em que compartimento ocorre essa combustão. Para cada compartimento foi formulado o modelo de balanço mássico tendo em conta as referidas especificidades. As concentrações de gases calculadas por este modelo são a do CO_2 , O_2 , N_2 e H_2O . A previsão das quantidades de cada um dos gases é calculada com base no procedimento de cálculo de balanço mássico apresentada na secção 4.1.

5.1.1. Descrição do modelo

De um modo geral o balanço mássico a cada um dos compartimentos é dado por:

$$\dot{m}_{\text{carb}, c_{j+1}} + \dot{m}_{\text{volat}, c_{j-1}} + \dot{m}_{\text{biom}, c_{j+1}} + \dot{G}_{\text{fg}, c_{j-1}} + \dot{G}_{\text{ar}} - \dot{m}_{\text{volat}, c_{j+1}} - \dot{m}_{\text{carb}, c_{j-1}} - \dot{G}_{\text{fg}, c_{j+1}} = 0$$

Considera-se para efeitos do balanço de massa, que os voláteis e o carbonizado se formam instantaneamente no compartimento j , a partir da biomassa.

i). Balanço mássico ao carbono para cada compartimento:

Para encontrar-se a concentração de CO_2 que sai de cada um dos compartimentos, é necessário fazer um balanço de massa ao carbono. A concentração de CO_2 a encontrar deriva da proporção da combustão dos compostos voláteis e de carbonizado considerado. Para encontrar a parte do CO_2 que corresponde aos compostos voláteis usa-se a expressão Eq 5-1, que é razão mássica do carbono nos gases voláteis, é dada por $w_{\text{C}, \text{volat}}$. O seu cálculo processa-se de modo diferente do cálculo da razão mássica para o caso do carbonizado, pois enquanto o carbono no carbonizado se encontra todo na mesma forma (matriz sólida), já nos gases voláteis este carbono encontra-se dividido entre os diferentes gases voláteis. Optou-se neste balanço mássico por considerar apenas os compostos voláteis expressos como CO , CO_2 , CH_4 , H_2O , H_2 e $\text{C}_x\text{H}_{10}\text{O}_5$. É então necessário ponderar a abundância de carbono do CO_2 tendo em conta uma determinada constituição dos gases voláteis (obtida através do modelo de desvolatilização na secção 2.4.4).

$$w_{\text{j, volat}} = \frac{\sum v_{ij} \cdot y_i \cdot M_j}{\sum y_i \cdot M_j}$$

Eq 5-1

Calcula-se então por diferença, o carbono proveniente do carbonizado (Eq 5-2). Onde, $w_{C, biom}$ representa a quantidade de carbono na biomassa (análise elementar) e w_{volat} o teor de matéria volátil da biomassa

$$w_{C, carb, F} = w_{C, F} - w_{C, volat, F}$$

Eq 5-2

Pode então agora calcular-se, a quantidade de carbono que irá dar origem à concentração de CO_2 , por quilograma de carbonizado (Eq 5-3).

$$w_{C, carb, F} = \frac{w_{C, carb, F}}{\sum w_{i, carb, F}}$$

Eq 5-3

As expressões Eq 5-4 e Eq 5-5, utilizam-se para efectuar o cálculo do número de moles de CO_2 que dão origem à queima dos compostos voláteis e do carbonizado, respectivamente.

$$n_{CO_2, volat} = \frac{w_{C, volat}}{M_C}$$

Eq 5-4

$$n_{CO_2, carb} = \frac{w_{C, carb}}{M_C}$$

Eq 5-5

Pode-se então agora efectuar o cálculo ponderado do caudal de CO_2 que se forma, pela combustão dos voláteis e do carbonizado. Este cálculo efectua-se com a expressão Eq 5-6, em que, $\dot{G}_{CO_2, c_{j-1}}$ representa o caudal de CO_2 proveniente do compartimento j-1. No caso do primeiro compartimento este valor será zero, pois considera-se que o ar de combustão, primário e secundário, contém numa concentração tão baixa deste gás que não é importante de a ter em consideração, e como tal a concentração de CO_2 é zero. O caudal de biomassa que entra em cada momento no reactor é representado por \dot{m}_{biom} e w_{carb}, w_{volat} são as fracções mássicas de carbonizado e voláteis respectivamente, que se formam por quilograma de biomassa admitida ao reactor. A fracção de carbonizado ou voláteis que arde no compartimento j, por cada quilograma de carbonizado que se forma (kg carbonizado ou voláteis burn/kg carbonizado), é dada por $x_{carb, burn, c_j}$; $x_{volat, burn, c_j}$.

$$\dot{G}_{CO_2, c_j} = \dot{G}_{CO_2, c_{j-1}} + \dot{m}_{biom} \cdot (w_{carb} \cdot x_{carb, burn, c_j} \cdot n_{CO_2, carb} + w_{volat} \cdot x_{volat, burn, c_j} \cdot n_{CO_2, volat})$$

Eq 5-6

Dividindo agora o caudal de CO₂ que sai de cada compartimento, pelo caudal de gases total, obtém-se a fracção de CO₂ (Eq 5-7).

$$y_{\text{CO}_2, c_j} = \frac{\dot{G}_{\text{CO}_2, c_j}}{\dot{G}_{\text{gases}, c_j}}$$

Eq 5-7

$$\dot{G}_{\text{gases}, c_j} = \sum \dot{G}_{\text{gas}_i, c_j} = \dot{G}_{\text{CO}_2, c_j} + \dot{G}_{\text{O}_2, c_j} + \dot{G}_{\text{N}_2, c_j}$$

Eq 5-8

Exclui-se o caudal de H₂O, pois os gases são calculados em base seca.

ii). Balanço mássico ao hidrogénio em cada compartimento:

Tal como o CO₂, também a concentração de H₂O tem que ser ponderada tendo em conta as suas diversas origens: teor de humidade que é libertado em cada compartimento, água formada pela oxidação dos voláteis e também do carbonizado. A libertação da humidade de biomassa pode fazer-se nos diversos compartimentos. Como tal, através da expressão Eq 5-9, calcula-se a quantidade de água libertada da biomassa. Onde $x_{\text{H}_2\text{O}, \text{libert}, c_j}$ corresponde à fracção de água libertada no compartimento j, w_w é o teor de humidade da biomassa.

$$\dot{G}_{\text{H}_2\text{O}, F, c_j} = x_{\text{H}_2\text{O}, \text{libert}, c_j} \cdot w_w \cdot \dot{m}_{\text{biom}}$$

Eq 5-9

Para o cálculo estequiométrico da quantidade de H₂O produzida por quilograma de voláteis, usa-se a expressão Eq 5-10

$$Y_{\text{H}, \text{volat}} = \frac{w_{\text{H}, \text{volat}, F}}{M_{\text{H}}}$$

Eq 5-10

Para se obter a fracção molar de H₂O por quilograma de voláteis aplica-se Eq 5-11

$$n_{\text{H}_2\text{O}, \text{volat}} = \frac{Y_{\text{H}, \text{volat}}}{2 \left[\frac{\text{mol H}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right]}$$

Eq 5-11

Tem-se então que o caudal de H₂O que sai de um dado compartimento j, é dada por Eq 5-12.

$$\dot{G}_{H_2O, \text{ volat}, c_j} = n_{H_2O, \text{ volat}} \cdot X_{\text{volat}, \text{ burn}, c_j} \cdot W_{\text{volat}} \cdot \dot{m}_{\text{biom}}$$

Eq 5-12

O mesmo procedimento de cálculo usa-se para determinar a quantidade de H₂O produzida por quilograma de carbonizado. Para isso utiliza-se a expressão Eq 5-13.

$$Y_{H, \text{ carb}} = \frac{W_{H, \text{ carb}, F}}{M_H}$$

Eq 5-13

Para obter-se a razão molar de H₂O por quilograma de carbonizado usa-se Eq 5-14

$$n_{H_2O, \text{ carb}} = \frac{Y_{H, \text{ carb}}}{2 \left[\frac{\text{mol H}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right]}$$

Eq 5-14

Calcula-se então o caudal de H₂O que sai de um determinado compartimento j, com o recurso à expressão Eq 5-15

$$\dot{G}_{H_2O, \text{ carbn}, c_j} = n_{H_2O, \text{ carb}} \cdot X_{\text{carbn}, \text{ burn}, c_j} \cdot W_{\text{carbn}} \cdot \dot{m}_{\text{biom}}$$

Eq 5-15

Temos então, que para um compartimento j, o caudal de H₂O que sai desse compartimento é dado pela soma da humidade do ar $\dot{G}_{H_2O, \text{ ar}}$ (aplicável apenas onde existe entrada de ar primário ou secundário), a humidade que entra proveniente do compartimento adjacente j $\dot{G}_{H_2O, c_{j-1}}$, o teor de humidade libertado no compartimento $\frac{\dot{G}_{H_2O, F, c_j}}{M_{H_2O}}$, mais a H₂O que se forma devido à combustão dos compostos carbonizado e voláteis $\dot{G}_{H_2O, \text{ carbn}, c_j} + \dot{G}_{H_2O, \text{ volat}, c_j}$.

$$\dot{G}_{H_2O, c_j} = \dot{G}_{H_2O, \text{ ar}} + \dot{G}_{H_2O, c_{j-1}} + \frac{\dot{G}_{H_2O, F, c_j}}{M_{H_2O}} + \dot{G}_{H_2O, \text{ carbn}, c_j} + \dot{G}_{H_2O, \text{ volat}, c_j}$$

Eq 5-16

Finalmente calcula-se a concentração à saída do compartimento j, com a expressão Eq 5-17.

$$y_{\text{H}_2\text{O}, c_j} = \frac{\dot{G}_{\text{H}_2\text{O}, c_j}}{\dot{G}_{\text{gases}, c_j}}$$

Eq 5-17

$$\dot{G}_{\text{H}_2\text{O}, \text{ar}} = \dot{G}_{\text{ar}} \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}$$

Eq 5-18

iii). Balanço mássico ao oxigénio em cada compartimento:

O cálculo da concentração de oxigénio à saída do compartimento j resulta de um balanço mássico, ao oxigénio consumido em cada compartimento j. Tal como para o cálculo da concentração de CO_2 , é necessário ponderar o O_2 consumido pelos compostos voláteis e pelo carbonizado. Para o consumo de O_2 dos compostos voláteis, começou-se por calcular a fracção mássica de hidrogénio e carbono, que são provenientes da combustão dos voláteis por quilograma de voláteis (Eq 5-19 e Eq 5-20). Não se efectuou o cálculo para os elementos químicos: azoto (N) e enxofre (S), pois na quantidade em que estes se encontram, não se tornam relevantes em termos de balanço mássico.

$$w_{\text{H}, \text{volat}} = w_{\text{CH}_4, \text{volat}} \cdot \frac{4}{16} + w_{\text{H}_2\text{O}, \text{volat}} \cdot \frac{2}{18} + w_{\text{H}_2, \text{volat}} \cdot \frac{2}{2} + w_{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5, \text{volat}} \cdot \frac{10}{162}$$

Eq 5-19

$$w_{\text{C}, \text{volat}} = w_{\text{CO}_2, \text{volat}} \cdot \frac{12}{44} + w_{\text{CO}, \text{volat}} \cdot \frac{12}{28} + w_{\text{CH}_4, \text{volat}} \cdot \frac{12}{16} + w_{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5, \text{volat}} \cdot \frac{12}{162}$$

Eq 5-20

Utilizando agora as expressões Eq 5-21 a Eq 5-24, calcula-se a fracção mássica de cada um dos elementos químicos presentes nas variáveis.

$$w_{\text{C}, \text{volat}, F} = \frac{w_{\text{C}, \text{volat}} \cdot w_{\text{volat}}}{(1 - w_{\text{volat}})}$$

Eq 5-21

$$w_{\text{H}, \text{volat}, F} = \frac{w_{\text{H}, \text{volat}} \cdot w_{\text{volat}}}{(1 - w_{\text{volat}})}$$

Eq 5-22

$$w_{N, \text{ volat, F}} = \frac{w_{N, \text{ volat}} \cdot w_{\text{volat}}}{(1 - w_{\text{volat}})}$$

Eq 5-23

$$w_{S, \text{ volat, F}} = \frac{w_{S, \text{ volat}} \cdot w_{\text{volat}}}{(1 - w_{\text{volat}})}$$

Eq 5-24

Efectua-se agora o cálculo do consumo estequiométrico de O_2 , pelos compostos voláteis. Para isso utiliza-se a expressão de balanço mássico Eq 5-25. Para o cálculo de $w_{O_2, \text{ volat}}$, pondera-se a quantidade estequiométrica de cada elemento que é consumida, com a quantidade de cada um dos elementos presente nos compostos voláteis (análise elementar).

$$w_{O_2, \text{ volat}} = M_{O_2} \cdot \left[\left(\frac{Y_C \cdot w_{C, \text{ volat, F}}}{M_C} + \frac{Y_H \cdot w_{H, \text{ volat, F}}}{M_H} + \frac{Y_N \cdot w_{N, \text{ volat, F}}}{M_N} + \frac{Y_S \cdot w_{S, \text{ volat, F}}}{M_S} \right) - \frac{w_O}{M_{O_2}} \right]$$

Eq 5-25

Pode-se então agora, calcular a fracção molar de O_2 que é consumida na combustão dos compostos voláteis (Eq 5-26)

$$n_{O_2, \text{ volat}} = \frac{w_{O_2, \text{ volat}}}{M_{O_2}}$$

Eq 5-26

A expressão de balanço mássico Eq 5-27 é semelhante à usada para o balanço mássico aos voláteis (Eq 5-25), porém esta aplica-se ao carbonizado.

$$w_{O_2, \text{ carbn}} = M_{O_2} \cdot \left[\left(\frac{Y_C \cdot w_{C, \text{ carbn, F}}}{M_C} + \frac{Y_H \cdot w_{H, \text{ carbn, F}}}{M_H} + \frac{Y_N \cdot w_{N, \text{ carbn, F}}}{M_N} + \frac{Y_S \cdot w_{S, \text{ carbn, F}}}{M_S} \right) - \frac{w_O}{M_{O_2}} \right]$$

Eq 5-27

Com a Eq 5-28 calcula-se a fracção molar de O_2 , que é consumida pelo carbonizado.

$$n_{O_2, \text{ carbn}} = \frac{w_{O_2, \text{ carbn}}}{M_{O_2}}$$

Eq 5-28

Para o cálculo do caudal de consumo de O_2 por unidade de tempo para os compostos voláteis e carbonizado, usam-se as expressões de cálculo Eq 5-29Eq 5-30, respectivamente.

$$\dot{G}_{O_2, \text{volat}, c_j} = x_{\text{volat}, \text{burn}, c_j} \cdot w_{\text{volat}} \cdot \dot{m}_{\text{biom}} \cdot n_{O_2, \text{volat}}$$

Eq 5-29

$$\dot{G}_{O_2, \text{carbn}, c_j} = x_{\text{carbn}, \text{burn}, c_j} \cdot w_{\text{carbn}} \cdot \dot{m}_{\text{biom}} \cdot n_{O_2, \text{carbn}}$$

Eq 5-30

Finalmente pode-se então calcular o caudal de O_2 que sai de cada compartimento, com a expressão Eq 5-31. Nesta expressão, subtrai-se o oxigénio que entra no compartimento presente no ar de combustão $\dot{G}_{O_2, \text{ar}}$, (apenas aplicável onde existe entrada de ar primário ou secundário). Nos restantes subtrai-se àquele que entra vindo do compartimento adjacente j-1, pelo consumido pelos voláteis e pelo carbonizado nesse compartimento. De referir que como não existe consumo de O_2 no 1º compartimento $\dot{G}_{O_2, \text{carbn}, c_{j-1}} = 0$.

$$\dot{G}_{O_2, c_j} = \dot{G}_{O_2, \text{ar}} - \dot{G}_{O_2, \text{carbn}, c_{j-1}} - \dot{G}_{O_2, \text{carbn}, c_j} - \dot{G}_{O_2, \text{volat}, c_j}$$

Eq 5-31

Em que o O_2 no ar de combustão se calcula pela expressão Eq 5-33

$$\dot{G}_{O_2, \text{ar}} = \dot{G}_{\text{ar}} \cdot y_{O_2}$$

Eq 5-32

Com a expressão Eq 5-33, calcula-se a fracção de O_2 que sai de cada compartimento.

$$y_{O_2, c_j} = \frac{\dot{G}_{O_2, c_j}}{\dot{G}_{\text{gases}, c_j}}$$

Eq 5-33

iv). Balanço mássico ao azoto em cada compartimento:

A concentração de azoto que aparece à saída de cada compartimento é sensivelmente sempre a mesma. Isto porque, a biomassa tem um baixo teor neste elemento (Figura 1-1). Contudo, apresenta-se o cálculo para o azoto proveniente na queima dos voláteis e do carbonizado que é expresso como N_2 . A expressão Eq 5-34 apresenta a fracção molar de N_2 nos compostos voláteis.

$$Y_{N, \text{volat}} = \frac{w_{H, \text{volat}, F}}{M_N}$$

Eq 5-34

Para se obter a fracção molar de N₂, por quilograma de voláteis aplica-se a expressão Eq 5-35.

$$n_{N_2, \text{volat}} = \frac{Y_{N, \text{volat}}}{2 \left[\frac{\text{mol N}}{\text{mol N}_2} \right]}$$

Eq 5-35

Pode-se então calcular através da expressão Eq 5-36 o caudal de N₂ que sai do compartimento j, proveniente dos compostos voláteis.

$$\dot{G}_{N_2, \text{volat}, c_j} = n_{N_2, \text{volat}} \cdot x_{\text{volat}, \text{burn}, c_j} \cdot w_{\text{volat}} \cdot \dot{m}_{\text{biom}}$$

Eq 5-36

A parte do N₂, que advém do carbonizado, é calculada do mesmo modo que para os voláteis. Para o cálculo do azoto proveniente do carbonizado aplica-se as expressões Eq 5-37 a Eq 5-39 do mesmo modo que anteriormente para o calculo do N₂ dos voláteis.

$$Y_{N, \text{carb}} = \frac{w_{N, \text{carb}, F}}{M_N}$$

Eq 5-37

$$n_{N_2, \text{carb}} = \frac{Y_{N, \text{carb}}}{2 \left[\frac{\text{mol N}}{\text{mol N}_2} \right]}$$

Eq 5-38

$$\dot{G}_{N_2, \text{carb}, c_j} = n_{N_2, \text{carb}} \cdot x_{\text{carb}, \text{burn}, c_j} \cdot w_{\text{carb}} \cdot \dot{m}_{\text{biom}}$$

Eq 5-39

Calcula-se então o caudal de N₂ provenientes do carbonizado com a expressão Eq 5-40.

$$\dot{G}_{N_2, c_j} = \dot{G}_{N_2, \text{ar}} + \dot{G}_{N_2, c_{j-1}} + \dot{G}_{N_2, \text{carb}, c_j} + \dot{G}_{N_2, \text{volat}, c_j}$$

Eq 5-40

Finalmente calcula-se a concentração de N₂ que sai do compartimento j, com Eq 5-41

$$y_{N_2, c_j} = \frac{\dot{G}_{N_2, c_j}}{\dot{G}_{\text{gases}, c_j}}$$

Eq 5-41

$$\dot{G}_{N_2, ar} = \dot{G}_{ar} \cdot y_{N_2}$$

Eq 5-42

5.1.2. Modelo de balanço mássico Vs valores experimentais

De modo a obterem-se diferentes perfis de concentração de CO_2 e O_2 ao longo do leito, com o intuito de ficar a compreender-se onde ocorre a distribuição da combustão de biomassa, foram definidos quatro cenários diferentes. Cada um destes cenários contempla diferentes quantidades de carbonizado e de voláteis que se libertam e consomem nos diferentes compartimentos, isto é, cada um dos cenários contempla situações de distribuição da combustão da biomassa diversas. No cenário 1, pretende-se verificar a quantidade de material que queima no leito e na sua superfície. Já o cenário 2 pretende verificar se a combustão dos compostos voláteis ocorre toda na superfície do leito. O cenário 3 considera uma distribuição mais uniforme da combustão do carbonizado e voláteis, entre o leito e o *freeboard*, relativamente aos cenários 1 e 2. No cenário 4 pretende-se uniformizar um pouco mais relativamente ao cenário 3, a distribuição da combustão dos compostos voláteis no *freeboard*. Posto isto, os cenários definidos apresentam-se na Tabela 5-1 e os resultados do modelo encontram-se na Figura 5-2.

Tabela 5-1. Distribuição da combustão dos produtos pirolíticos pelos vários compartimentos do RPLF

Percentagem de produtos derivados de pirólise a serem consumidos (% em massa)								
Excesso de ar considerado: 30%								
Cenário 1			Cenário 2		Cenário 3		Cenário 4	
Compartimento	Voláteis	Carbonizado	Voláteis	Carbonizado	Voláteis	Carbonizado	Voláteis	Carbonizado
7	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	10	0
4	0	0	0	0	30	0	30	0
3	50	20	100	0	40	0	30	0
2	25	40	0	50	15	50	15	50
1	25	40	0	50	15	50	15	50

Com a distribuição da combustão do carbonizado e voláteis considerada no cenário 1, verifica-se que, comparando os valores calculados no modelo com os dados experimentais, a quantidade de CO_2 formado no leito é semelhante à dos dados experimentais, bem como a concentração de O_2 . Já na superfície do leito, o valor calculado de CO_2 é bastante superior ao experimental. O mesmo se passa com o valor de O_2 , que é inferior ao medido. Isto indica que, existe uma quantidade de carbonizado e voláteis excessivamente altas a queimar no compartimento

3, isto é, na superfície do leito. No cenário 2, verifica-se que existe pouca quantidade de CO_2 formado e O_2 consumido nos 2 compartimentos do leito, relativamente às concentrações experimentais medidas. Consta-se igualmente que na superfície do leito foi considerada uma grande quantidade de voláteis a serem consumidos, pois a concentração de CO_2 e O_2 , não são coincidentes com os valores experimentais. Com estes dois cenários, chega-se à conclusão que comparativamente aos dados experimentais, as distribuições da combustão de carbonizado e compostos voláteis consideradas por estes cenários, não são semelhantes às aquelas que se devem de verificar aquando a combustão de biomassa no reactor piloto de leito fluidizado.

O cenário 3 apresenta um aumento de concentração de CO_2 do primeiro compartimento para o terceiro, muito semelhante ao verificado experimentalmente. Igualmente pode verificar-se com a concentração de O_2 . No compartimento 3 e 4, verifica-se igualmente uma concordância entre os valores dos dados experimentais e os valores do modelo. Nos compartimentos 5, 6 3 7 do *freeboard*, ambos os modelos não acompanham o aumento da concentração de CO_2 e a diminuição da concentração de O_2 , que resulta de não se considerar combustão de voláteis nestes compartimentos. O cenário 4 difere do cenário 3, na medida em que existe uma maior distribuição dos compostos voláteis no *freeboard*. Com uma maior distribuição dos compostos voláteis, verifica-se então que o perfil de concentração de CO_2 ajusta-se melhor aos dados experimentais. Porém o perfil de O_2 , já não apresenta a concordância com os dados experimentais como a que se verifica no cenário 3.

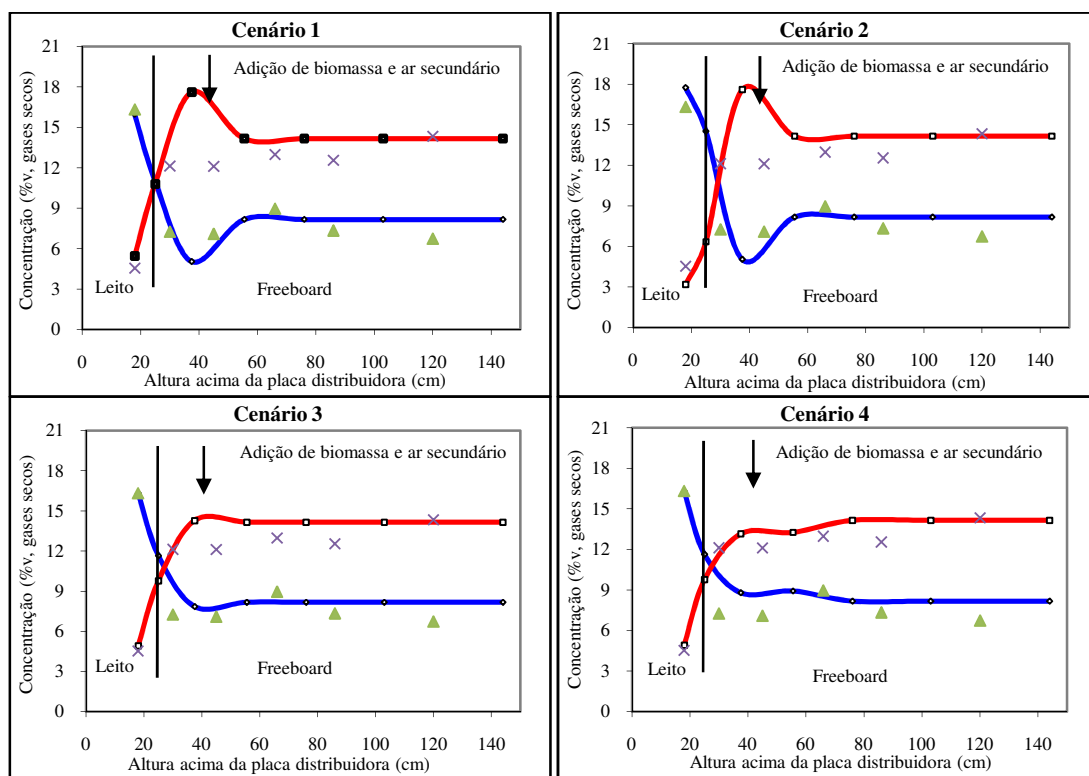


Figura 5-2. Modelação dos quatro diferentes cenários considerados para a combustão de gases voláteis e carbonizado nos diferentes compartimentos do RPLF (da esquerda para a direita e depois para baixo: cenário 1, 2, 3, 4), bem como dos dados experimentais obtidos para a queima de pellets. Legenda (cores indicam os dados e o modelo): O_2 (modelo balanço mássico), CO_2 (modelo balanço mássico), O_2 (ensaio experimentais), CO_2 (ensaio experimentais)

Ao analisar os resultados da comparação dos vários cenários considerados na Figura 5-2 com os dados experimentais, chega-se à conclusão que aquele cenário apresenta uma maior concordância com os dados experimentais, é o cenário 3. Este cenário considera que aproximadamente 44% do total da biomassa é consumida no leito, enquanto os restantes 56% da biomassa são queimados no *freeboard*.

O facto de o modelo considerar a oxidação do carbonizado e dos compostos voláteis a CO_2 e H_2O , e a não formação de outros produtos de combustão como o CO e o NO , pode influenciar os perfis de concentração calculados. Isto porque, as concentrações destes gases no interior e na superfície do leito podem não ser desprezáveis (Figura 4-3). Nomeadamente o CO , que chega atingir concentrações de 3% do interior do leito para a sua superfície.

5.2. Balanço de energia

Para efectuar o balanço de energia, foi estabelecido um conjunto de equações e considera-se que em cada compartimento a temperatura é homogénea. O balanço de energia tem como objectivo a obtenção de um perfil de temperaturas ao longo do reactor, para auxiliar na compreensão dos fenómenos associados à combustão de biomassa em leito fluidizado borbulhante.

De modo a estabelecer o sistema de equações que permita determinar o perfil axial de temperaturas no reactor, este foi dividido em seis compartimentos, analogamente ao que considerou-se no modelo de balanço mássico (compartimento j ; $j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$; (Figura 5-4). Neste caso, considerou-se o leito como um todo e não em dois compartimentos, como no caso do balanço de mássico. Para efeitos do modelo de balanço de energia, teve-se em consideração a operação do leito fluidizado em estado estacionário e estabeleceu-se um conjunto de equações que contabiliza os diferentes fluxos de entrada e saída de energia em cada um dos compartimentos, nomeadamente: i) entrada e saída de calor sensível, ii) geração de calor por combustão de compostos voláteis e carbonizado, iii) perdas de calor pela parede, iv) trocas de calor entre os gases de cada um dos compartimentos, v) trocas de calor por radiação entre as paredes e os gases dos diversos compartimentos. Cada compartimento torna-se assim num volume de controlo do balanço de energia. Segundo o primeiro princípio da termodinâmica, princípio da conservação da energia, a variação de energia total de um sistema durante um processo será igual à diferença entre a energia total que entra e a energia total que sai do sistema durante esse processo (Eq 5-43).

$$(\text{Energia total a entrar no sistema}) - (\text{Energia total a sair do sistema}) = (\text{Variação da energia total do sistema})$$

$$\Leftrightarrow E_{\text{in}} - E_{\text{out}} = \Delta E_{\text{sistema}} \quad [\text{J}]$$

Eq 5-43

Definiu-se como volume de controlo, os limites pelos quais existem trocas de energia. De uma forma geral, as trocas de energia podem ser descritas como na (Figura 5-3). Considera-se para o efeito desejado, que toda a energia que entra na fronteira do volume de controlo entra na forma de calor sensível, calor latente, de calor libertado durante as reacções químicas de combustão. Ocorre ainda transferência de calor por radiação envolvendo as superfícies e o próprio gás

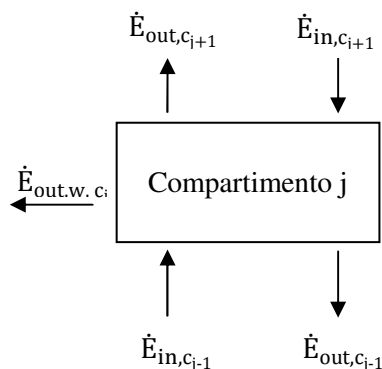


Figura 5-3. Esquema de uma secção com entrada e saída de fluxos energia de uma secção do leito fluidizado

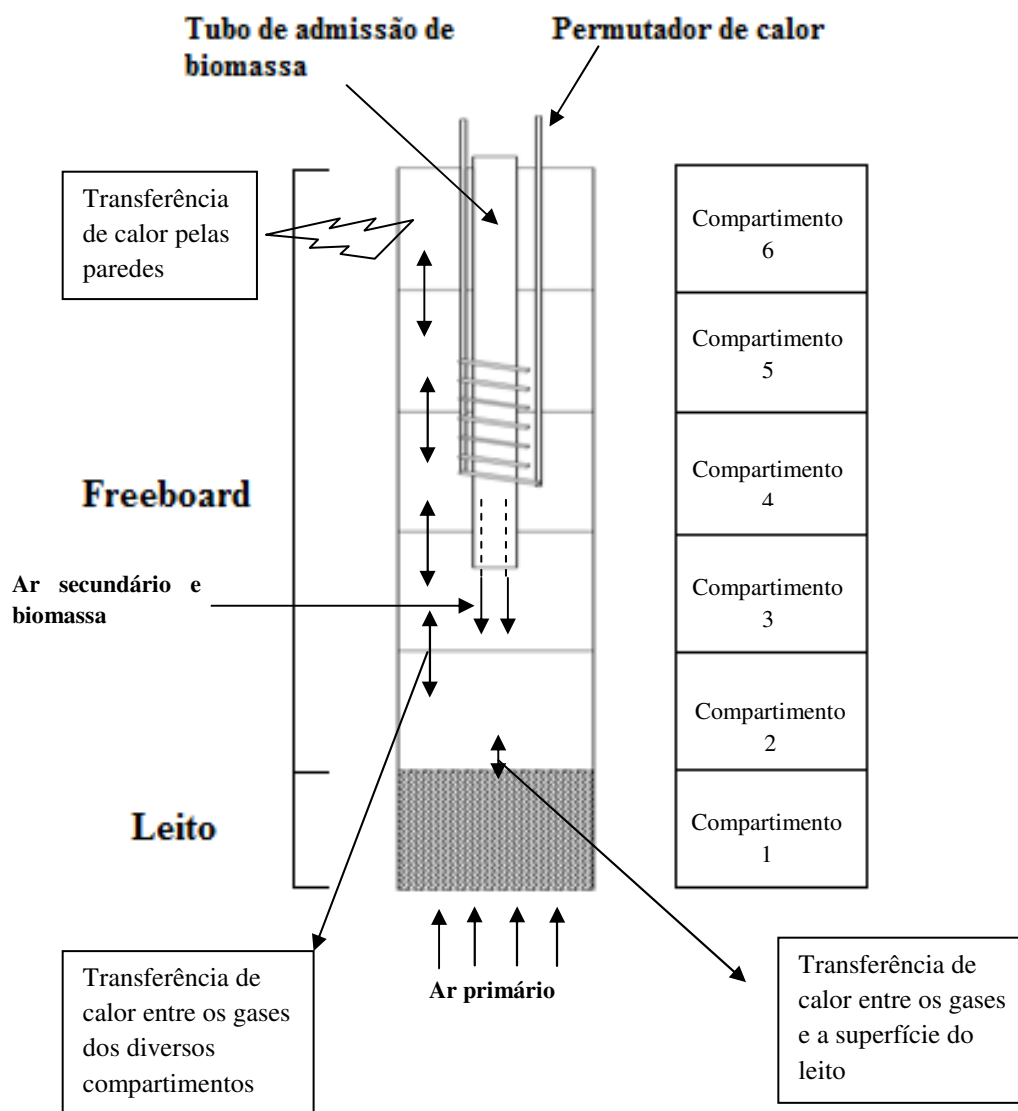


Figura 5-4. Divisão do leito fluidizado em compartimentos para efeitos do balanço de energia

De modo a obter-se uma temperatura para cada um dos compartimentos e posteriormente um perfil de temperaturas ao longo do reactor, foi estabelecida uma equação de balanço de energia para cada uma dos compartimentos (ver anexo D). Foram introduzidas todas as variáveis em cada equação para cada compartimento, excepto a temperatura que é a incógnita. Com a resolução de cada equação, obteve-se a temperatura de cada compartimento. As variáveis que dependem da temperatura como a capacidade calorífica (cp), viscosidade cinemática dos gases (μ), números adimensionais (Pr = Prandtl, Re = Reynolds), condutividades térmicas (k_s), foram calculadas em primeira aproximação tendo como base um perfil de temperatura conhecido (secção 4.3.1.1).

Para efeitos de transferência de calor foram consideradas as paredes do reactor, o ar no tubo de admissão de biomassa e ar secundário, o permutador de calor e a troca de calor entre compartimentos, tal como apresentado na (Figura 5-4). Os dados utilizados para o cálculo do balanço de energia, no que respeita aos caudais de biomassa e ar secundários, são os mesmos utilizados no cálculo dos vários cenários apresentados no modelo de balanço mássico (secção 5.1). Para que fosse possível modelizar o perfil de temperaturas, foram construídas doze equações (anexo D): seis equações respeitantes a cada um dos compartimentos, que traduzem a transferência de calor entre cada compartimento e para as paredes do reactor; três equações para a transferência de calor para o tubo de admissão de ar secundário e biomassa; três equações para a transferência de calor para o permutador de calor. Para a resolução do sistema de equações, foi usado um programa com o nome de *hybrd.f90* em VISUAL FORTRAN 90[®].

5.2.1. Transferência de calor em leitos fluidizados

Existem três mecanismos de transferência de calor: condução, convecção e radiação. A condução é a transferência de energia térmica de uma zona de um material com uma temperatura mais elevada, para uma zona do material com uma temperatura inferior. A convecção é definida como o movimento de energia térmica através do movimento de o fluido adjacente ao corpo sólido. A transferência de energia térmica através de radiação é um modo diferente de transferência de calor entre dois corpos, pois não necessita de um suporte físico (corpo sólido ou fluido). A transferência de energia por radiação é efectuada através de fotões, ou seja, ondas electromagnéticas que se propagam através de um espaço que não necessita de ter um meio físico interveniente. Significa isto, que neste mecanismo de transmissão de calor não é necessária a existência de matéria para a propagação de calor.

Equações dos mecanismos de transferência de calor (Incropera e DeWitt, 1985):

Transferência de calor por condução: $q_{\text{condução}} = k \cdot \frac{dT}{dx} \left[\frac{W}{m^2} \right]$

Transferência de calor por convecção: $q_{\text{convecção}} = h \cdot (T_s - T_\infty) \left[\frac{W}{m^2} \right]$

Transferência de calor por radiação: $q_{\text{radiação}} = \epsilon \cdot \sigma \cdot (T_s^4 - T_{\text{sur}}^4) \left[\frac{W}{m^2} \right]$

A transferência de calor em leitos fluidizados é algo complexa, pois abrange diversos mecanismos de transferência de calor. Como tal, é conveniente explicitar e tratar cada um dos

diversos modos de transferência de calor, para depois se construir um modelo de balanço de energia aplicado ao leito fluidizado a operar e em estado estacionário. Para a resolução do modelo de temperaturas.

A magnitude da transferência de calor e a localização das superfícies de transferência de calor influenciam grandemente a eficiência térmica em leitos fluidizados. Como tal, para o desenvolvimento e optimização desta tecnologia de combustão é necessária uma boa compreensão dos fenómenos e dos mecanismos de transferência de calor (Basu, 2006). Uma das características notáveis dos leitos fluidizados é a uniformidade de temperatura no leito, quer na direcção axial quer radial, mesmo para reactores com elevado diâmetro. No entanto, para manter uma determinada temperatura no leito é necessário remover ou adicionar uma quantidade de calor bem definida, caso se tratem de processos exotérmicos ou endotérmicos respectivamente, o que se consegue mediante contacto com uma superfície permutadora de calor apropriada.

Existem diversos modos de transferência de calor, das quais se destacam as seguintes:

- Entre o gás e as partículas;
- Entre o leito e as superfícies nele imersas: parede e permutadores de calor;
- Entre o escoamento gasoso no freeboard e a parede, bem como as superfícies permutadoras de calor aí instaladas;

A queima de biomassa, apresenta algumas características particulares, nomeadamente no conteúdo em matéria volátil (60-80 %). Devido a esta particularidade verifica-se que a libertação de calor no leito é bastante inferior à verificada na queima de carvão (combustível com baixo teor em matéria volátil), portanto, as reacções de combustão no leito são de relevância inferior ao que ocorre, por exemplo ao carvão (Basu, 2006). Assim sendo, o uso de permutadores de calor imersos no leito poderá tornar-se desnecessária, e as superfícies de transferência de calor deverão localizar-se onde a libertação de calor é mais intensa. Por tudo isto, é necessário o bom conhecimento dos mecanismos locais de transferência de calor bem como os coeficientes de transferência de calor.

Em condições normais de operação de um leito fluidizado borbulhante, a transferência de calor na fase densa (leito) resulta da contribuição de três componentes individuais (Eq 5-44): h_0 : i) h_{cond} componente de condução de calor através das partículas, que é devida ao movimento das partículas junto das superfícies de transferência de calor, que aí permanecem algum tempo e que por esse motivo perdem calor, sendo substituídas por outras mais quentes, ii) h_{conv} componente convectiva do gás de fluidização, gás que percola entre as partículas constituintes do leito, iii) h_{rad} componente radiactiva, só a ter em conta quando as partículas do leito se encontrarem a temperaturas elevadas.

$$h_0 = h_{\text{cond}} + h_{\text{conv}} + h_{\text{rad}}$$

Eq 5-44

Apesar destas três componentes estarem sempre presentes na transferência de calor no leito, os pesos relativos de cada uma variam, e como tal o seu valor poderá ser ou não significativo para o total da transferência de calor. Assim sendo, podem fazer-se aproximações.

Junto à parede interna do reactor, os sólidos descem suavemente e o tempo de residência da emulsão em contacto com a parede é longo. Além disso não existem bolhas e a radiação pode ser negligenciada, o que permite obter a expressão Eq 5-45, para o cálculo do coeficiente de transferência de calor entre a emulsão e a parede do reactor (Kunni e Levenspiel, 1991)

$$h_w = \frac{1}{\frac{d_p}{2 \cdot k_{ew}^0} + \frac{1}{h_{pack}}}$$

Eq 5-45

Onde k_{ew}^0 designa a condutividade térmica efectiva junto à parede, e pode ser estimado com o recurso à expressão Eq 5-46

$$k_{ew}^0 = \varepsilon_{mfw} \cdot k_g \cdot (1 - \varepsilon_{mfw}) \cdot k_s \cdot \frac{1}{\phi_w \cdot \frac{k_s}{k_g} + \frac{1}{3}}$$

Eq 5-46

Para o cálculo desta expressão é necessário saber a fracção de vazios da fase emulsão na vizinhança da superfície de transferência de calor, ε_{mfw} (Kunni e Levenspiel, 1991). O símbolo ϕ_w representa a espessura equivalente do filme gasoso em redor dos pontos de contacto entre as partículas na vizinhança da parede, e pode ser determinado com recurso a um ábaco que se encontra em Kunii & Levenspiel 1991. O coeficiente de transferência de calor na camada de partículas em contacto com a superfície, h_{pack} , é calculado com o recurso à expressão Eq 5-47.

$$h_{pack} = 1,13 \cdot \left[\frac{k_e^0 \cdot \rho_g \cdot (1 - \varepsilon_{nf}) \cdot C_{ps} \cdot n_{bw}}{1 - \varepsilon_{bw}} \right]^{1/2}$$

Eq 5-47

Para o cálculo de um coeficiente global de transferência de calor do interior do leito para o exterior da parede, recorreu-se a uma formulação matemática que combina os mecanismos de transferência de calor presentes.

A parede do reactor de leito fluidizado é composta por quatro camadas de isolamento térmico que pretendem impedir perdas significativas de calor (Tarelho, 2001). A parede interna é formada por 6 mm de aço refractário AISI 310. Seguidamente duas camadas de fibra cerâmica CERABLANKET®, 128 kg/m³ e de CERABLANKET®, 96 kg/m³, com 2,5 cm de espessura cada uma. Com um revestimento final de duas camadas de lã de rocha ROCKWOOL®, 100 kg/m³, em manta armada com 2,5 cm de espessura cada. Considera-se portanto uma parede cilíndrica composta e negligencia-se a resistência de contacto entre as diversas camadas e obtém-se a expressão Eq 5-48:

$$U_{w, global} = \frac{1}{\frac{1}{h_{w,f}} + \frac{r_1}{k_w} \ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{r_1}{k_{c1}} \ln \frac{r_3}{r_2} + \frac{r_1}{k_{c2}} \ln \frac{r_4}{r_3} + \frac{r_1}{r_4} \frac{1}{h_{conv}}}$$

Eq 5-48

Nesta expressão, $U_{w, global}$ representa o coeficiente de transferência de calor global entre o leito e a parede interna do reactor. Com a simbologia seguinte: k_w , k_{c1} , k_{c2} são as condutibilidades térmicas da parede do reactor (aço refractário) e da primeira e segunda camada do isolamento (lã cerâmica e lã de rocha), respectivamente. r_1 a r_4 representam os raios das diferentes camadas (do interior para o exterior) e h_{conv} representa o coeficiente de transferência de calor por convecção livre entre a parede externa do isolamento e o ar circundante. Para o cálculo das condutibilidades térmicas expressas na equação atrás apresentada é efectuado o recurso às correlações apresentadas por Matos (1995), e para o valor do coeficiente de transferência de calor por convecção livre entre a parede exterior do reactor e o ar circundante utilizou-se um valor da literatura (Incropera & DeWitt, 1985), $h_{conv} = 5 \text{ W/(m}^2\text{.K)}$ tal como usado por Tarelho, 2001. Esta equação será usada também para o cálculo do coeficiente global de transferência de calor no *freeboard*, porém o coeficiente de transferência de calor entre os gases e a parede será calculado de maneira diferente, como será apresentado mais adiante.

A transferência de calor dos gases quentes da combustão para as paredes do reactor no *freeboard* faz-se essencialmente por dois meios: por convecção e por radiação.

Devido ao rebentamento das bolhas existem partículas do leito que são projectadas para o *freeboard*. Kuni e Levenspiel (1991), propõem uma expressão para o coeficiente de transferência de calor do *freeboard* para as paredes, h_s , que fornece o decaimento da concentração de partículas ao longo do *freeboard* e que demonstra que o coeficiente de transferência de calor, diminui ao longo do reactor (Eq 5-49).

$$h_s = (h_r + h_g) + [h_{z_f=0} - (h_r + h_g)] \cdot e^{-\frac{\alpha \cdot z_f}{2}}$$

Eq 5-49

Contudo, optou-se por simplificar a equação, e considerar que a concentração de sólidos no *freeboard* do leito fluidizado é relativamente baixa e pouco relevante para os fenómenos de transferência de calor. Deste modo, os mecanismos que governam a transferência de calor no *freeboard* são a convecção e a radiação (Eq 5-50).

$$h_{w,f} = h_r + h_g$$

Eq 5-50

Para se efectuar o cálculo dos coeficientes de transferência de calor no *freeboard* é necessário separar as várias situações de transferência de calor: para as paredes do reactor, para o permutador de calor e tubo de admissão de biomassa e ar secundário, e ainda, como foram considerados vários compartimentos, transferência de calor entre os vários compartimentos. Para a

transferência de calor dos gases para as paredes no *freeboard*, considerou-se que o fluxo de calor é feito através da radiação e de convecção. Para o cálculo do coeficiente de transferência de calor por convecção para as paredes do reactor, h_g , considerou-se que o escoamento dentro do reactor se trata de uma situação típica de transferência de calor por escoamento interno de um fluido quente dentro de um tubo cilíndrico. Portanto, para o cálculo do coeficiente de transferência de calor por convecção para a parede, pode assumir-se que para as condições utilizadas o escoamento gasoso é laminar e que a temperatura na parede é constante, o número de Nusselt é independente das variáveis operatórias e é dado pela expressão Eq 5-51.

$$Nu = \frac{h_g \cdot d_r}{k_g} = 3,66$$

Eq 5-51

O cálculo do coeficiente de transferência de calor por radiação calor no *freeboard* recorre-se à expressão Eq 5-52:

$$h_r = \frac{\sigma \cdot (\epsilon_g \cdot T_g^4 - \alpha_g \cdot T_s^4)}{T_g - T_s}$$

Eq 5-52

Devido à fraca contribuição que gases como o oxigénio (O_2), o azoto (N_2), entre outros constituintes da mistura gasosa proveniente da combustão, para a emissão e absorção de radiação, considerou-se apenas o dióxido de carbono (CO_2) e o vapor de água (H_2O). Os valores para o cálculo da emissividade (ϵ) da absortividade (α) são apresentados em Incropera e Dewitt (1985) para uma pressão total de uma atmosfera, em função da temperatura do gás e do produto entre a pressão parcial do CO_2 ou H_2O , consoante o caso, pelo comprimento médio do feixe. Um problema deste tipo de análise, está em considerar a forma do elemento de volume emissor da radiação, uma vez que a emissividade do gás depende da distância percorrida através do volume de gás. Para o caso dos compartimentos que radiam para o leito, usou-se como meio de cálculo do comprimento médio do feixe, a expressão Eq 5-53. Onde L_e é o comprimento médio do feixe e D é o diâmetro do cilindro (Incropera e Dewitt, 1985).

$$L_e = 0,95 \cdot D$$

Eq 5-53

Para o caso da emissão nos restantes compartimentos usou-se a expressão Eq 5-54, que calcula o comprimento médio do feixe para o caso de um cilindro

$$L_e = 0,65 \cdot D$$

Eq 5-54

Para o cálculo da emissividade dos gases de combustão, depois de se efectuar o cálculo do comprimento médio do feixe, recorreu-se aos ábacos em Incropera e Dewitt (1985), para se achar o valor da emissividade associado ao H₂O e ao CO₂. Quando o dióxido de carbono e o vapor de água fazem parte da mesma mistura gasosa é necessário proceder a uma correcção para a emissividade da mistura gasosa, com um factor que contabiliza a redução da emissividade associada à radiação e à absorção mútua entre as duas espécies, $\Delta\epsilon$ (Eq 5-55).

$$\epsilon_g = \epsilon_{H_2O} + \epsilon_{CO_2} - \Delta\epsilon$$

Eq 5-55

Para o cálculo das absorptividades do vapor de água e do dióxido de carbono, para uma pressão total de uma atmosfera, recorreu-se as expressões de cálculo Eq 5-56 e Eq 5-57. Foram então calculadas de novo as emissividades do CO₂ e do H₂O, para as condições impostas entre parêntesis, para se efectuar o cálculo da absorptividade.

$$\alpha_{CO_2} = \left(\frac{T_g}{T_s}\right)^{0,65} \cdot \epsilon_{CO_2} \left(T_s, p_{CO_2}, L_e, \frac{T_s}{T_g}\right)$$

Eq 5-56

$$\alpha_{H_2O} = \left(\frac{T_g}{T_s}\right)^{0,45} \cdot \epsilon_{H_2O} \left(T_s, p_{H_2O}, L_e, \frac{T_s}{T_g}\right)$$

Eq 5-57

Para o cálculo da absorptividade global da mistura gasosa utiliza-se a expressão Eq 5-58 com a correcção de um factor, à semelhança do cálculo da emissividade, com $\Delta\alpha = \Delta\epsilon$ (Incropera e Dewitt, 1985).

$$\alpha_g = \alpha_{H_2O} + \alpha_{CO_2} - \Delta\alpha$$

Eq 5-58

Para o cálculo da transferência de calor por convecção para os tubos permutadores, considerou-se escoamento externo para um tubo cilíndrico situado em posição transversal relativamente ao escoamento de um fluido quente. Tem-se portanto, que o número de Nusselt pode ser calculado com recurso à correlação de Zhukauskas (1972), sendo as propriedades calculadas à temperaturas do escoamento gasoso, T_g , com a excepção do Pr_s , que é calculado à temperatura da superfície dos tubos, T_s (Válido para: Eq 5-59, considerou-se que T_s é igual à temperatura da água que circula nos tubos permutadores de calor).

$$Nu = \frac{h_g \cdot d_{tt}}{k_g} = C \cdot Re_{dt}^n \cdot Pr^n \cdot \left(\frac{Pr_g}{Pr_s} \right)^{1/4}$$

Válido para:

Eq 5-59

$$\left\{ \begin{array}{l} 0,7 < Pr < 500 \\ 1 < Re_{dt} < 10^6 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} Pr \leq 10 \Rightarrow n = 0,37 \\ Pr > 10 \Rightarrow n = 0,36 \end{array} \right.$$

Tabela 5-2. Coeficientes C e m válidos para a Eq 5-59 (adaptado de Incropera & DeWitt, 1985)

Re_{dt}	C	m
1-40	0,75	0,4
40-10 ³	0,51	0,5
10 ³ - 2.10 ⁵	0,26	0,6
2.10 ⁵ - 10 ⁶	0,076	0,7

Devido às elevadas temperaturas dos gases de combustão, decidiu-se considerar a transferência de calor por radiação dos gases do *freeboard* para a superfície do leito (Eq 5-60), e entre os gases de combustão nos vários compartimentos considerados (Eq 5-61). Onde $A_{leito} = A_c$ = área da secção horizontal do reactor, ϵ_j e α_j são a emissividade e a absorptividade dos gases no compartimento j, T_{leito} é a temperatura do leito e T_j a temperatura da secção adjacente j.

$$q_{rad, leito} = A_{leito} \cdot \sigma \cdot (\epsilon_{leito} \cdot T_{leito}^4 - \alpha_j \cdot T_j^4)$$

Eq 5-60

$$q_{rad, entre compartimentos} = A_c \cdot \sigma \cdot (\epsilon_j \cdot T_j^4 - \alpha_{j+1} \cdot T_{j+1}^4)$$

Eq 5-61

Na Tabela 5-3, estão as equações genéricas de balanço de energia para os vários compartimentos considerados para o reactor piloto de leito fluidizado. Considerou-se para efeitos do balanço de energia que não saem nem entram carbonizado e voláteis de cada um dos compartimentos, o que entra é biomassa que é instantaneamente desvolatilizada e que dá origem a carbonizado e compostos voláteis. Sendo estes compostos são seguidamente oxidados a H₂O e CO₂.

Tabela 5-3. Equações do balanço de energia para os vários compartimentos do reactor

Leito

Energia sensível recebida pelo compartimento

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{\text{air } 1^{\circ}, 0} \cdot \bar{c}_{\text{p,air } 1^{\circ}, 0} \cdot (T_{\text{air } 1^{\circ}, 0} - T^{\circ}) \\ & \dot{m}_{\text{biom}, j+1} \cdot \bar{c}_{\text{p,biom}, j+1} \cdot (T_{\text{fg}, j+1} - T^{\circ}) \\ & \dot{m}_{\text{carb}, j+1} \cdot \bar{c}_{\text{p,carb}, j+1} \cdot (T_{\text{fg}, j+1} - T^{\circ}) \\ & \dot{m}_{\text{volat}, j+1} \cdot \bar{c}_{\text{p,volat}, j+1} \cdot (T_{\text{fg}, j+1} - T^{\circ}) \end{aligned}$$

- Energia que entra com o ar primário
- Energia que entra com a biomassa vinda do compartimento j +1 adjacente
- Energia do carbonizado que entra no compartimento j vinda do compartimento j+1 adjacente
- Energia dos compostos voláteis que entra no compartimento j vinda do compartimento j+1 adjacente

Energia gerada no compartimento

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{\text{carb}, j} \cdot \text{PCI}_{\text{carb}, T^{\circ}} \\ & \dot{m}_{\text{volat}, \text{burn}, j} \cdot \text{PCI}_{\text{volat}, T^{\circ}} \end{aligned}$$

- Energia de combustão do carbonizado no compartimento j
- Energia de combustão dos compostos voláteis no compartimento j

Energia sensível que sai do compartimento

$$\begin{aligned} & \dot{G}_{\text{fg}, j} \cdot \bar{c}_{\text{p,fg}, j} \cdot (T_{\text{fg}, j} - T^{\circ}) \\ & \dot{m}_{\text{carb}, j} \cdot \bar{c}_{\text{p,carb}, j} \cdot (T_{\text{fg}, j} - T^{\circ}) \\ & \dot{m}_{\text{volat}, j} \cdot \bar{c}_{\text{p,volat}, j} \cdot (T_{\text{fg}, j} - T^{\circ}) \\ & \dot{m}_{\text{L, sar}, j} \cdot \bar{c}_{\text{p,L, sar}, j} \cdot (T_{\text{L, sar}, \text{out}, j} - T_{\text{L, sar}, \text{in}, j}) \\ & \sigma \cdot A_{\text{W}, r, l} \cdot (\epsilon_{\text{areia}} \cdot T_{\text{fg}, j}^4 - \alpha_j T_{\text{fg}, j+1}^4) \end{aligned}$$

- Energia dos gases de combustão que sai do compartimento j
- Energia que sai com o carbonizado do compartimento j para o compartimento j+1 adjacente
- Energia que sai com os voláteis do compartimento j para o compartimento j+1 adjacente
- Energia que sai com a água das sondas no compartimento j
- Energia trocada entre a superfície do compartimento j e o gás de combustão do compartimento j+1 adjacente

Freeboard

Energia sensível recebida pelo compartimento

$$\begin{aligned} & \dot{G}_{\text{fg}, j-1} \cdot \bar{c}_{\text{p,fg}, j-1} \cdot (T_{\text{fg}, j-1} - T^{\circ}) \\ & \dot{m}_{\text{biom}, j+1} \cdot \bar{c}_{\text{p,biom}, j+1} \cdot (T_{\text{fg}, j+1} - T^{\circ}) \\ & \dot{m}_{\text{carb}, j+1} \cdot \bar{c}_{\text{p,carb}, j+1} \cdot (T_{\text{fg}, j+1} - T^{\circ}) \end{aligned}$$

- Energia dos gases de combustão que entra no compartimento j vinda do compartimento j-1
- Energia que entra com a biomassa vinda do compartimento j +1 adjacente
- Energia do carbonizado que entra no

$$\dot{m}_{\text{carb},j-1} \cdot \bar{c}_{\text{p,carb},j-1} \cdot (T_{\text{fg},j-1} - T^{\circ})$$

$$\dot{m}_{\text{volat},j+1} \cdot \bar{c}_{\text{p,volat},j+1} \cdot (T_{\text{fg},j+1} - T^{\circ})$$

$$\dot{m}_{\text{volat},j-1} \cdot \bar{c}_{\text{p,volat},j-1} \cdot (T_{\text{fg},j-1} - T^{\circ})$$

Energia gerada no compartimento

$$\dot{m}_{\text{carb},j} \cdot \text{PCI}_{\text{carb},T^{\circ}}$$

$$\dot{m}_{\text{volat},\text{burn},j} \cdot \text{PCI}_{\text{volat},T^{\circ}}$$

Energia sensível que sai do compartimento

$$\dot{G}_{\text{fg},j+1} \cdot \bar{c}_{\text{p,fg},j+1} \cdot (T_{\text{fg},j+1} - T^{\circ})$$

$$\dot{G}_{\text{carb},j+1} \cdot \bar{c}_{\text{p,carb},j+1} \cdot (T_{\text{fg},j} - T^{\circ})$$

$$\dot{m}_{\text{carb},j-1} \cdot \bar{c}_{\text{p,carb},j-1} \cdot (T_{\text{fg},j} - T^{\circ})$$

$$\dot{m}_{\text{volat},j+1} \cdot \bar{c}_{\text{p,volat},j+1} \cdot (T_{\text{fg},j} - T^{\circ})$$

$$\dot{m}_{\text{volat},j-1} \cdot \bar{c}_{\text{p,volat},j-1} \cdot (T_{\text{fg},j} - T^{\circ})$$

$$A_{\text{W},r,j} \cdot U_{\text{W},j} \cdot (T_{\text{fg},j} - T_{\text{amb}})$$

$$\dot{m}_{\text{L},\text{sar},j} \cdot \bar{c}_{\text{p,L},\text{sar},j} \cdot (T_{\text{L},\text{sar},\text{out},j} - T_{\text{L},\text{sar},\text{in},j})$$

$$\sigma \cdot A_{\text{S},j-1} \cdot (\epsilon_j \cdot T_{\text{fg},j}^4 - \alpha_j \cdot T_{\text{fg},j-1}^4)$$

$$\sigma \cdot A_{\text{S},j+1} \cdot (\epsilon_j \cdot T_{\text{fg},j}^4 - \alpha_j \cdot T_{\text{fg},j+1}^4)$$

compartimento j do compartimento j+1 adjacente

- Energia do carbonizado que entra no compartimento j vinda do compartimento j-1 adjacente
- Energia dos compostos voláteis que entra no compartimento j vinda do compartimento j+1 adjacente
- Energia dos compostos voláteis que entra no compartimento j vinda do compartimento j-1 adjacente
-

- Energia de combustão do carbonizado no compartimento j
- Energia de combustão dos compostos voláteis no compartimento j

- Energia que sai do compartimento j para o compartimento j+1 adjacente
- Energia do carbonizado que sai do compartimento j para o compartimento j+1 adjacente
- Energia do carbonizado que sai do compartimento j para o compartimento j-1 adjacente
- Energia dos compostos voláteis que sai do compartimento j vinda do compartimento j+1 adjacente
- Energia dos compostos voláteis que sai do compartimento j para o compartimento j-1 adjacente
- Energia perdida pela parede no compartimento j
- Energia que vai como a água das sondas no compartimento j
- Energia trocada entre o gás do compartimento j e a superfície do compartimento j-1 (para o caso do leite)
- Energia trocada entre o gás de combustão do compartimento j e o gás de combustão do compartimento j+1 adjacente

5.2.2. Perfis axiais de temperatura no reactor obtidos pelo balanço de energia

Os quatro cenários apresentados neste ponto, usam uma distribuição do carbonizado e compostos voláteis, para a combustão da biomassa nos vários compartimentos, como está descrito na Tabela 5-1. Deste modo, considerou-se para efeitos de balanço de energia a distribuição de carbonizado e compostos voláteis usadas nos diferentes cenários considerados no ponto 5.1.2. Esta avaliação permitiu retirar algumas elações, relativamente à distribuição da combustão de biomassa, no reactor piloto de leito fluidizado.

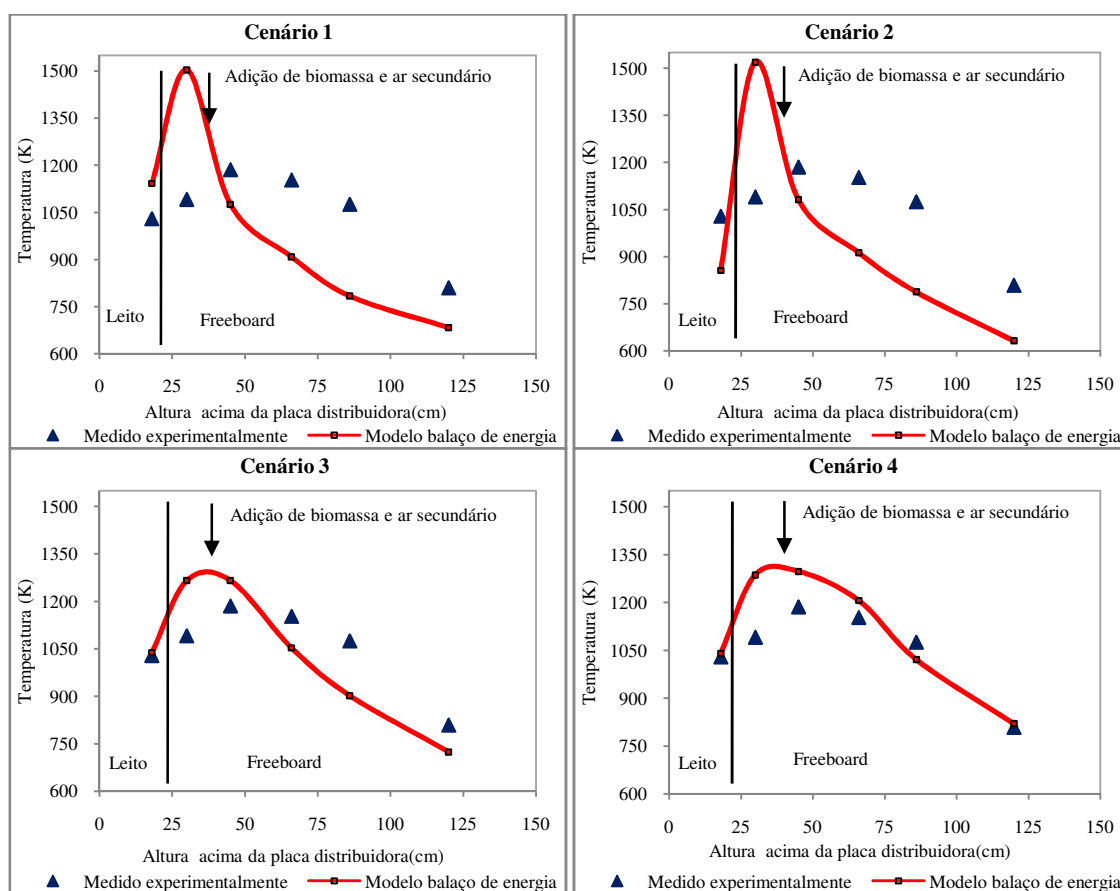


Figura 5-5. Modelação do perfil de temperatura dos quatro diferentes cenários considerados para a combustão de gases voláteis e carbonizado nos diferentes compartimentos do RPLF (da esquerda para a direita e depois para baixo: cenário 1, 2, 3, 4), bem como dos dados experimentais obtidos para a queima de pellets.

O cenário 1 assume uma distribuição de carbonizado e de compostos voláteis onde a maior parte da combustão se dá no leito e na superfície do leito. Verifica-se que com esta distribuição, o perfil axial de temperaturas tem um pico no compartimento 2. Em grande medida o pico de temperatura verificado, deriva da maior parte da combustão da biomassa, se localizar nesta região (segundo o cenário 1). O perfil de temperaturas do cenário 2 difere do cenário 1 na temperatura do leito, que é significativamente inferior à temperatura no cenário 1. O cenário 2 considera que 100% do carbonizado queima no leito e que 100% dos compostos voláteis queimam no compartimento 2.

Esta distribuição da combustão faz com que, o perfil de temperaturas divirja relativamente ao verificado experimentalmente, tal como no cenário 1. Assume-se portanto, que a combustão da biomassa terá necessariamente de se repartir pelo leito e pelo freeboard, de um modo diferente do considerado no cenário 1 e 2. Isto porque, os perfis de temperatura calculados com bases nos cenários 1 e 2, não são similares aos verificados experimentalmente.

Com a distribuição da combustão assumida no cenário 3, verifica-se que o perfil de temperaturas obtido, com o balanço de energia, se aproxima relativamente aos dados experimentais. A distribuição da combustão assumida deste cenário faz com que a combustão da biomassa se divida entre o compartimento 1, 2 e 3. O perfil axial de temperatura, obtido deste modo faz com que exista uma significativa concordância entre os dados experimentais e os obtidos pelo balanço de energia. O pico de temperatura do cenário 3 localiza-se na zona dos compartimentos 2 e 3 e a temperatura do leito é próxima da obtida experimentalmente. O perfil de temperaturas obtido com o cenário 4 revela uma distribuição de temperaturas semelhante ao apresentado pelo cenário 3. Com a diferença de que no compartimento 4 do cenário 4, verificar-se uma temperatura mais elevada, que deriva de se ter considerado combustão de voláteis neste compartimento.

Tabela 5-4. Temperaturas obtidas através do modelo de balanço de energia para o ar no tubo de admissão de ar secundário e biomassa bem como para o permutador de calor

	Compartimento	Temperatura do modelo (K)	Temperatura medida (K)
Tudo de admissão de biomassa e ar secundário	6	462	Não disponível
	5	647	Não disponível
	4	870	Não disponível
Permutador de calor	6 (água de entrada do compartimento)	299	Não disponível
	5 (água de saída do compartimento)	313	Não disponível
	6 (água de saída do compartimento)	314	324

Através da avaliação feita no ponto 5.1.2 com o modelo de balanço mássico e neste ponto com o balanço de energia, verifica-se que a distribuição da combustão da biomassa no reator piloto de leito fluidizado se divide essencialmente em três partes: i) leito, ii) superfície do leito iii) local de admissão de biomassa e ar secundário. A análise dos resultados destes dois modelos (balanço de energia e mássico), tende a indicar que a combustão da biomassa será tão significativa no compartimento que considera o leito como nos compartimentos que consideram a superfície do leito e a admissão de biomassa. Como verificado no ponto 4.3.1.2, a biomassa não desvolatiliza de um modo significativo durante a sua queda no tubo de admissão de biomassa. Isto implica, que quando esta entra no ambiente quente do *freeboard*, irá então desvolatilizar e uma parte dos compostos voláteis irá arder nessas proximidades e outra parte irá ser consumida no leito. O que não se verifica para um combustível com um baixo teor em matéria volátil, como é o caso do

carvão, onde a combustão dentro do leito assume um papel muito mais relevante do ponto de vista das reacções de combustão (Tarelho, 2001).

Na Tabela 5-4, são apresentados os valores calculados para o aquecimento do ar secundário nos vários compartimentos, pelos quais passa pelo tubo de admissão de biomassa e ar secundário. Encontram-se também calculados os valores de temperatura da água que circula no permutador de calor nos vários compartimentos onde este se encontra

Capítulo 6.

6.1. Conclusões

Com o aumento da procura de energia e a necessidade de reduzir o consumo de combustíveis fósseis, criou-se o espaço para que as energias ditas de alternativas aos combustíveis fósseis pudessem ganhar espaço no panorama energético mundial. Assim para aumentar o “*mix*” energético, é necessário diversificar as fontes de energia. A combustão de biomassa, resíduos e ou a combinação destes com combustíveis fósseis, aparentam ser alternativas atraentes para a produção de energia e destino final para muitos dos resíduos. Neste contexto, a tecnologia de leito fluidizado parece ser uma boa opção tecnológica para a conversão termoquímica da diversidade de combustíveis existentes actualmente, devido ao facto de permitir grande flexibilidade de uso de combustíveis, como também à possibilidade de aumentar a eficiência dos sistemas de conversão de energia, diminuir a poluição provocada por esta indústria e assim contribuir para uma melhor qualidade de vida. Porém esta diversidade de combustíveis acarreta problemas de operação, como já é sabido. Deste modo, é necessário investir cada vez mais capital humano e material, no aprofundamento dos conhecimentos sobre a conversão termoquímica de combustíveis derivados de biomassa, para mitigar os problemas conhecidos, derivados da combustão destes tipos de combustíveis.

Durante a execução deste trabalho, pretendeu desenvolver-se e documentar um conjunto de estudos que melhor ajudassem a compreender a influência da matéria volátil na combustão de biomassa em leito fluidizado borbulhante. Deparou-se que existe uma grande quantidade de estudos sobre pirólise. Deste modo, decidiu-se fazer uma síntese da informação científica sobre pirólise, apresentada na secção 2.4.1, a partir da qual foi possível a construção de uma base de dados sobre pirólise, que engloba um conjunto muito alargado de dados sobre este fenómeno importantíssimo para a compreensão das reacções de combustão. Verificou-se que a evolução da produção de carbonizado, alcatrões e gases voláteis, tem uma grande dependência com a temperatura e taxa de aquecimento, assim como o seu poder calorífico e composição elementar. Relativamente à influência da temperatura nos produtos derivados de pirólise, verifica-se que a produção de carbonizado diminui com a temperatura, mas o seu poder calorífico aumenta. Para os alcatrões o comportamento é no sentido de uma produção máxima numa gama de temperaturas que vai de 750-900 K. Todavia, não foi possível retirar conclusões sobre a evolução do seu poder calorífico, por falta de dados. Quanto ao gás derivado da decomposição da biomassa, verifica-se que existe um aumento, tanto do seu poder calorífico como da sua produção. Ou seja, para temperaturas elevadas, semelhantes às de operação do RPLF, a produção de gás resultante das reacções de pirólise é bastante elevada. Por outro lado a produção de carbonizado é relativamente baixa. Cruzando esta informação com os perfis de temperaturas, leva a crer que existe uma grande intensidade das reacções de combustão de produtos gasosos (voláteis) entre a superfície do leito e o local de admissão de biomassa. Pensa-se portanto, que essas reacções de combustão derivam da oxidação dos compostos voláteis. Esta nova ferramenta permite portanto, ter uma perspectiva alargada da distribuição, evolução e destino dos produtos derivados de pirólise, que ainda não existia na literatura, do modo como foi apresentado neste trabalho.

Através do que se apresentava descrito na literatura, foi possível construir um modelo de desvolatilização. Com este modelo foi possível ter uma ideia do comportamento da produção dos produtos pirolíticos, aquando da desvolatilização da biomassa. Verificou-se com o modelo de desvolatilização desenvolvido, que quando uma partícula de biomassa é exposta a um ambiente a 1170 K, a partícula começa por aquecer e depois desvolatilizar dando origem a uma distribuição de voláteis. Nomeadamente verificou-se que os produtos obtidos em maiores quantidades são os alcatrões. Foi também possível determinar o tempo de desvolatilização de uma partícula de biomassa com as características consideradas ($d_p = 4 \text{ mm}$), que é de 2s, a partir do momento que é introduzida num ambiente à temperatura considerada. Foram consequentemente construídas correlações matemáticas que permitem obter a produção de voláteis em função da temperatura, com a pretensão de serem utilizadas em modelos de combustão de biomassa.

Com as experiências de combustão, foi possível de verificar, que um dos aspectos mais importantes a ter em conta é o pré-processamento do material. O facto de o material ter sido pré-processado, permitiu fazer uma alimentação regular. Este aspecto é importante pois a manutenção de condições de alimentação regulares, traduz-se numa melhor operação e controlo do sistema de combustão. Das experiências de combustão com pellets de biomassa florestal, verificou-se que a região que apresentava uma temperatura mais elevada, localiza-se na zona de admissão de biomassa. Porém a temperatura medida, não deriva da combustão dos produtos de desvolatilização da biomassa durante a queda pelo tubo de admissão. Deriva em grande medida da desvolatilização da biomassa dentro do reactor. Verificou-se também que com o aumento de excesso de ar, o perfil de temperaturas apresenta valores inferiores àqueles verificados para excessos de ar mais baixos. Na co-combustão de lamas biológicas e verifica-se que no perfil de temperatura a temperatura do leito e da sua superfície são semelhantes.

Para tentar compreender melhor como poderá ocorrer a distribuição da combustão de biomassa e interpretar melhor os dados experimentais, elaborou-se um modelo de balanço de massa e um modelo de balanço de energia. Através da análise dos resultados obtidos dos dois modelos tendo em conta a base de dados sobre pirólise e os dados experimentais, concluiu-se que a distribuição da combustão da biomassa se dá aproximadamente na mesma quantidade entre o leito e o *freeboard*, existindo uma maior intensidade de calor a ser libertado na zona entre a superfície do leito e o local de admissão de biomassa e ar secundário. Esta conclusão resulta do facto de se ter considerado vários cenários e em cada um dos cenários se ter variado a distribuição da combustão da biomassa. O cenário que mais se aproxima dos dados experimentais é aquele em que o perfil axial de temperatura obtido através do balanço de energia apresenta a mesma tendência do verificado experimentalmente. O facto de, segundo o modelo de balanço de energia e modelo de balanço mássico, metade da biomassa ser queimada entre a superfície do leito e o local de admissão de biomassa, faz com que o pico do perfil de temperatura se verifique neste local.

A operação de leitos fluidizados com combustíveis sólidos com um alto teor em matéria volátil, traz alterações significativas na operação deste tipo de equipamentos, relativamente à operação com combustíveis com um baixo teor em matéria volátil (Scala, 1997). Enquanto a oxidação de um combustível com um baixo teor em matéria volátil se dá essencialmente no leito, derivado ao facto de um combustível com um elevado teor em matéria volátil se desvolatilizar entre a zona de descarga e a superfície do leito. Quando se utiliza biomassa num sistema de combustão em leito fluidizado, terá de se ter em conta o facto de uma grande parte da energia ser libertada na região fora do leito. Por conseguinte, as superfícies de transferência de calor deverão

ser instaladas não só dentro do leito, onde a transferência de calor é mais elevada, mas também na região acima ao leito. Admite-se que pelo facto do leito não ter um papel tão fundamental nas reacções de combustão de biomassa, quando comparado com a queima de um combustível com um baixo teor em material volátil, pode reduzir-se o leito a uma altura mínima, que reduza a produção de resíduos derivados da utilização o leito sem prejuízo das condições operacionais.

6.2. Sugestões para trabalhos futuros

No seguimento do desenvolvimento da base de dados relativa ao processo de pirólise da biomassa, sugere-se o desenvolvimento de um conjunto de correlações matemáticas, que permitam descrever a evolução dos produtos derivados de pirólise (carbonizado, alcatrões e gases voláteis), poder calorífico, bem como para a composição elementar destes produtos. Existe também a pretensão de verificar a influência de outros factores operacionais nos produtos derivados de pirólise, como sejam: a taxa de aquecimento, tamanho de partícula e tipo de material precursor. O interesse das referidas correlações prende-se com a realização dos modelos de desvolatilização e combustão de biomassa. Sugere-se a realização de trabalho experimental orientado para o esclarecimento de aspectos específicos, nomeadamente efectuar um conjunto trabalhos experimentais sobre pirólise e sobrepor os dados obtidos aos que se encontram sumariados na base de dados apresentada.

A nível do modelo de balanço mássico, pensa-se que será interessante, desenvolver um modelo que considere um maior número de compartimentos no reactor. Pois, uma maior compartimentação do reactor permite uma maior distribuição da combustão e consequentemente perfis de concentração de gases com uma melhor aproximação ao verificado experimentalmente. O mesmo deverá ser feito para o caso do modelo de balanço de energia. Não deverá ser posta de parte, a modelização em CFD (*computational fluid dynamics*). Este tipo de aplicação teórica ao RPLF, apesar de complexa, pode resultar numa melhor aproximação e compreensão da influência da matéria volátil na combustão da biomassa. Sugere-se também incluir nos modelos, algum detalhe no modo como evolui a temperatura das partículas e a cinética das reacções de desvolatilização e combustão de voláteis e carbonizado.

Em relação ao sistema experimental, sugere-se a realização de ensaios destinados à medição de concentração de compostos voláteis ao longo do *freeboard*, através de FID (*flame ionization detector*) e se possível incluindo a cromatografia.

Referências

- [1] Agblevor, F., A., Besler, S., Wiseloge, A., E., “Fast pyrolysis of stored biomass feedstocks”, *Energy & Fuels*, Vol. 9, 1995.
- [2] Antal, M., J., Varhegyi, G., “Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge”, *Industrial engineering chemical residue*, Vol. 34, 1995.
- [3] Apaydin-Varol, E., Pütün, E., Pütün, A., E., “Slow pyrolysis of pistachio shell”, *Fuel*, Vol. 86, 2007.
- [4] Arauzo, J., Bilbao, B., Salvador, M., L., “Kinetics and modeling of gas formation in the thermal decomposition of powdery cellulose and pine sawdust”, *Industrial engineering chemical residue*, Vol. 34, 1995.
- [5] Ates, F., Pütün, E., Pütün, A., E., “Fast pyrolysis of sesame stalk: produção and structural analysis of bio-oil”, *J. Analytical and applied pyrolysis*, Vol. 71, 2004.
- [6] Babu, V.B., Chaurasia, A.S., “Modeling for pyrolysis of solid particle: kinetics and heat transfer effects”, 2003, *Energy Conversion & Management*, Vol. 44.
- [7] Balci, S., Dogu, T., Yücel, H., “Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials”, *Ind. Chem. Res.*, Vol. 32, 1993.
- [8] Baoming, L., Weiming, L., Shuangning, X., Xu, Y., Zhilehe, Y., “Devolatilization characteristics of biomass at flash heating rate”, *Fuel*, Vol. 85, pg. 1-2.
- [9] Barooah, J., N., Long, V., D., “Rates of thermal decomposition of some carbonaceous materials in a fluidized bed”, *Department of Chemical Engineering and Chemical Technology*, Imperial College, 1975.
- [10] Basu, P., “Combustion and gasification in fluidized beds”, 1^o edition, 2006, published by Taylor & Francis Group, New York.
- [11] Baxter, L.L., Bharadwaj, A., Robinson A.L., “Effects of intraparticle heat and mass transfer on biomass devolatilization: experimental results and model predictions”, *Fuel*, Vol. 18, 2004.
- [12] Beaumont, O., Schwob, Y., “Influence of physical and chemical parameters on wood pyrolysis”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 23, 1984.
- [13] Beis, S., H., Onay, Ö., Koçkar, Ö., M., “Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product produção and compositions”, *Renewable energy*, Vol. 26, 2002.
- [14] Bonelli, P., R., Cerrella, E., G., Cukierman, A., L., “Slow pyrolysis of nutshells: characterization of derived chars and of process kinetics”, *Energy sources*, Vol. 25, 2003.

-
- [15] Boroson, M., L., Howard, J., B., Longwell, J., P., Peters, W., A., "Heterogeneous cracking of wood pyrolysis tars over fresh wood char surfaces", *Energy & Fuels*, Vol. 3, 1989.
- [16] Bridgwater, A., V., Meier, D., Radlein, D., "An overview of fast pyrolysis of biomass", *Organic geochemistry*, Vol. 30, 1999.
- [17] Çağlar, A., Dermibas, A., "Conversion of cotton cocoon shell to hydrogen rich gaseous products by pyrolysis", *Energy conversion management*, Vol. 43, 2002.
- [18] Channiwala, S., A., Parikh, P., P., "A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels", *Fuel*, Vol. 81, 2002.
- [19] Chen, Y., Charpenay, S., Jensen, A., Wójtowicz, M., A., "Modeling of biomass pyrolysis kinetics", *Twenty-Seventh symposium (international) on Combustion/The combustion Institute*, 1998.
- [20] Chen, H., Liu, N., Fan, W., "Two-step consecutive reaction model of biomass thermal decomposition by DSC", *Acta physico-chimica Sinica*, Vol. 22, 2006.
- [21] Czernik, S., Bridgwater, A., V., "Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil", *Energy & Fuels*, Vol. 18, 2004.
- [22] Davidsson, K., Leckner, B., Thunman, H., "Separation of drying and devolatilization during conversion of solid fuels", *Combustion and Flame* Vol. 137, 2004.
- [23] Della Roca, P., A., Cerrella, E., G., Bonelli, P., R., Cukierman, A., L., "Pyrolysis of hardwoods residues: on kinetics and chars characterization", *Biomass and Bioenergy*, Vol. 16, 1999.
- [24] Demirbas, A., "Properties of charcoal derived from hazelnut shell and the production of briquettes using pyrolytic oil", *Energy*, Vol. 24, 1999.
- [25] Demirbas, A., "Analysis of liquid products from biomass via flash pyrolysis", *Energy sources*, Vol. 24, 2002 a.
- [26] Dermibas, A., "Pyrolysis and steam gasification processes of black liquor", *Energy conversion and management*, Vol. 43, 2002 b.
- [27] Demirbas, A., "Combustion characteristics of different biomass fuels", *Progress in energy and combustion science*, Vol. 30, 2004.
- [28] Dermibas, A., Arin, G., "An overview of biomass pyrolysis", *Energy sources*, Vol. 24, 2002.
- [29] Dermibas, A., "Effect of temperature on pyrolysis products from four nut shells", *Journal of analytical and applied pyrolysis*, Vol. 76, 2006.
-

- [30] Di Blasi, C., “Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis”, Progress in energy and combustion science, 2006.
- [31] Di Blasi, C., Branca, C., “Kinetics of primary product formation from wood pyrolysis”, Ind. Chem. Res., Vol. 40, 2001.
- [32] Di Blasi, C., Signorelli, G., Di Russo, C., Rea, G., “Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues”, Ind. Chem. Res., Vol. 38, 1999.
- [33] Dupond, C., Commandré, J., Gauthier, P., Boissonnet, G., Salvador, S., Schweich, D., “Biomass pyrolysis in a analytical entrained flow reactor between 1073 K and 1273 K”, Fuel, Vol. 87, 2008.
- [34] Elliott, D., C., “Analysis and comparison of biomass pyrolysis/gasification condensates”, Final report PNL-5953, 1986.
- [35] Encinar, J., M., González, J., F., González, J., “Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. Product produções and compositions”, Fuel Processing Technology, Vol. 68, 2000.
- [36] Fagbemi, L., Khezami, L., Capart, R., “Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal craking of tar”, Applied Energy, Vol. 69, 2001.
- [37] Fagnäs, L., “Chemical and physical characterixation of biomass-based pyrolysis oils, Literature review, Technical research center in Finland, 1995.
- [38] Foust, A., S., Wenzel, L., A., Maus, L., Andersen, L., B., “Princípios das operações unitárias”, 2ª edição, 1982, LTC – Livros técnicos e científicos Editora S.A., Rio de Janeiro.
- [39] Gonçalves, H., Joyce, A., Silva, L., “Uma contribuição para os objectivos de política energética e ambiental”, Fórum de energias renováveis em Portugal, ADENE – Agência para a energia, 2002.
- [40] Gray, M., R., Corcoran, W., H., Gavalas, G., R., “Pyrolysis of a wood-derived material. Effects of moisture and ash content”, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 24, 1985.
- [41] Güllü, D., “Effect of catalyst on produção of liquid products from biomass via pyrolysis”, Energy sources, Vol. 25, 2003.
- [42] Hanna, M., A., Dzenis, Y., A., Jones, D., D., Kumar, A., Wang, L., “Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock”, Biomass and Bioenergy, 2007.
- [43] Horne, P., A., Williams, T., “Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass”, Fuel, Vol. 75, 1996.
- [44] Incropera, F.P., DeWitt, D.P., “Introduction to heat transfer”, 1º edition, 1985, published by John Willy & Sons, Inc., New York.

-
- [45] Islam, M., N., Zailani, R., Ani, F., N., “Pyrolytic oil from fluidized bed pyrolysis of oil palm shell and its characterization”, *Renewable Energy*, Vol. 17, 1999.
- [46] Jenkins, B., M., Baxter, L., L., Miles Jr, T., R., “Combustion properties of biomass”, *Fuel processing technology*, Vol. 54, 1998.
- [47] Jong, W., Pirone, A., Wójtowicz, M., A., “Pyrolysis of miscanthus giganteus and wood pellets: TG-FTIR analysis and reaction and reaction kinetics”, *Fuel*, Vol. 82, 2008.
- [48] Kiran, E., Brennecke, J., F., “Supercritical Fluid Engineering Science: Fundamentals and Applications”, Oxford Science Publications, 2001.
- [49] Lapuerta, M., Hernández, J., J., Rodríguez, J., “Kinetics of devolatilization of forestry wastes from thermogravimetric analysis”, *Biomass and bioenergy*, Vol. 27, 2004.
- [50] Levenspiel, O., Kunii, D., “Fluidization Engineering”, 1991, Second Edition, Butterworth-Heinemann, United States of America.
- [51] Li, L., Zhang, H., Zhuang, X., “Pyrolysis of waste paper: characterization and composition of pyrolysis oil”, *Energy sources*, Vol. 27, 2005.
- [52] Martins, A., Fernandes, R., “Caracterização da combustão de pellets de biomassa em leito fluidizado”, Trabalho apresentado à Universidade de Aveiro para à obtenção do grau de Licenciatura em Engenharia do Ambiente, 2006.
- [53] Matos, M.A.A., “Operações de tratamento termoquímico. Incineração”, 2004, Apontamentos de tratamento e gestão de resíduos, Capítulo 5, Universidade de Aveiro, Departamento de Ambiente e Ordenamento.
- [54] Matos, M.A.A., Neves, D.S.F., Tarelho, L.A.C., “Caracterização das condições de combustão num leito fluidizado de *pellets* de resíduos florestais”, 2002.
- [55] Matos, M.A.A., Pereira, F.J.M.A., “Caracterização e mecânica de partículas”, 2006, Apontamentos de técnicas de tratamento de efluentes gasosos, Capítulo 3, Universidade de Aveiro, Departamento de Ambiente e Ordenamento.
- [56] Matos, M.A.A., Pereira, F.J.M.A., “Caracterização e propriedades dos efluentes gasosos”, 2006, Apontamentos de técnicas de tratamento de efluentes gasosos, Capítulo 2, Universidade de Aveiro, Departamento de Ambiente e Ordenamento.
- [57] Mesa, J., M., Rocha, J., D., Olivares, E., Barboza, L., A., Brossard, L., E., Brossard Junior, L., E., “Pirolise rápida em leito fluidoizado: uma opção para a transformar biomassa em energia limpa”, *Revista analytica*, Vol. 4, 2003.
- [58] Miao, X., Wu, Q., “High produção bio-oil production from fast pyrolysis by metabolic controlling of *Chorella protothecoides*”, *Journal of biotechnology*, Vol. 110, 2004.
- [59] Miao, X., Wu, Q., Yang, C., “Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels”, *J. Ana. Appl. Pyrolysis*, Vol. 71, 2004.
-

-
- [60] Mukadi, L., Oagda, T., “Prediction of gas emissions in an internally circulating fluidized bed combustor for treatment of industrial solid wastes”, *Fuel*, Vol. 79, pg. 1-10
 - [61] Müller-Hagedorn, M., Bockhorn, L., Krebs, L., Müller U., “Investigation of thermal degradation of three wood species as initial step in combustion of biomass”, *Proceedings of the combustion institute*, Vol. 29, 2002.
 - [62] Neves, D., “Trabalhos de doutoramento”, 2008.
 - [63] Niksa, S., “Predicting the rapid devolatilization of diverse forms of biomass with bio-flashchain”, *Proceedings of the combustion institute*, Vol. 28, 2000.
 - [64] Nunn, T., Howard, J., B., Longwell, J., P., Peters, W., A., “Product compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of milled wood lignin”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 24, 1985.
 - [65] Oasmaa, A., Kuoppala, E., “Fast pyrolysis of forestry residue. 3. Storage stability of liquid fuel”, *Energy & Fuel*, Vol. 17, 2003.
 - [66] Onay, Ö., Beis, S., H., Koçkar, Ö., M., “Pyrolysis of walnut shell in a well-swept fixed-bed reactor”, *Energy sources*, Vol. 26, 2004.
 - [67] Onay, Ö., Beis, S., H., Koçkar, Ö., M., “Fast pyrolysis of rape seed in a well-swept fixed-bed reactor”, *J. Analytical and applied pyrolysis*, Vol. 58, 2001.
 - [68] Onay, Ö., Koçkar, Ö., M., “Production of bio-oil from biomass: slow pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.) in a fixed-bed reactor”, *Energy sources*, Vol. 25, 2003.
 - [69] Özbay, N., Apaydin-Varol, E., Uzun., B., B., Pütün, A., E., “Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis”, *Energy*, Vol. 33, 2008.
 - [70] Özbay, N., Pütün, A., E., Uzun, B., B., Pütün, E., “Biocrude from biomass: pyrolysis of cottonseed”, *Renewable energy*, Vol. 24, 2001.
 - [71] Parikh, J., Channiwala, S., A., Ghosal, G., K., “A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels”, *Fuel*, Vol. 84, 2005.
 - [72] Patrão, G., “Biomassa e desenvolvimento Tecnológico”, *Ordem dos Engenheiros Fórum da competitividade*, 2007.
 - [73] Peacocke, G., V., C., Russel, P., A., Jenlins, J., D., Bridgwater, A., V., “Physical properties of flash pyrolysis liquids”, *Biomass Bioenergy*, Vol. 7, 1994.
 - [74] Pütün, A., E., “Biomass to bio-oil via fast pyrolysis of cotton straw and stalk”, *Energy sources*, Vol. 24, 2002.
 - [75] Pütün, A., E., Özcan, A., Pütün, E., “Pyrolysis of hazelnut shells in a fixed-bed tubular reactor: produção and structural analysis of bio-oil”, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, Vol. 52, 1999.
-

-
- [76] Pütün, A., E., Önal, E., Uzun, B., B., Özbay, N., “Comparison between the ‘slow’ and ‘fast’ pyrolysis of tobacco residue”, *Industrial Crops and products*, Vol. 26, 2007.
- [77] Radmanesh, R., Courbariaux, Y., Chaouki, J., Guy, C., “A unified lumped approach in kinetic modeling of biomass pyrolysis”, *Fuel*, Vol. 85, 2006.
- [78] Raveendran, K., Ganesh, A., “Heatinh value of biomass and biomass pyrolysis produts”, *Fuel*, Vol. 75, 1996 a.
- [79] Raveendran, K., Ganesh, A., Khilar, K., C., “Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components”, *Fuel*, Vol. 75, 1996 b.
- [80] Reina, J., Velo, E., Puigjaner, L., “Kinetic study of the pyrolysis of waste wood”, *Ind. Chem. Res.*, Vol. 37, 1998.
- [81] Tarelho, L., A., C., “Controlo de emissões gasosas poluentes resultantes da combustão em leito fluidizado”, 2001, Tese de Doutoramento, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Portugal.
- [82] Tarelho, L., A., C., Neves, D., S., F., Matos, M., A., A., “ Características das condições de combustão num leito fluidizado com alimentação de pellets de resíduos florestais”, *Conferência nacional do Ambiente 2005*.
- [83] Tsai, W., T., Lee, M., K., Chang, Y., M., “Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor”, *J. Analytical and applied pyrolysis*, Vol. 76, 2006.
- [84] Tsai, W., T., Lee, M., K., Chang, Y., M., “Fast pyrolysis of rice husk: product produções and compositions”, *Biosource technology*, 2007.
- [85] Thunman, H., “Combustion engineering”, Department of energy conversion, Chalmers University of technology, Sweden, 2006.
- [86] Uzun, B., B., Pütün, A., E., Pütün, E., “Fast pyrolysis of soybean cake: product produções and compositions”, *Biosource technology*, Vol. 97, 2006.
- [87] Saastamoinen, J., J., “Simplified model for calculation of devolatilization in fluidized beds”, 2006, *Fuel* Vol. 85, pg 1-7.
- [88] Saastamoinen, J., Richard, J., “Simultaneous drying and pyrolysis of solid fuel particles”, *Combustion and Flame*, Vol. 106, 1996.
- [89] Scala, F., “Fluidized bed combustion of high-volatile solid fuels”, *Tesi de dottorato, Dipartimento di Ingegneria Chimica, Universita’ Degli Studi di Napoli “Federico II”*, Itália, 1997.
- [90] Scala, F., Saladino, P., “Modeling fluidized bed combustion of high-volatile solid fuels”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 57, 2002.
-

- [91] Sensöz, S., Angin, D., “Pyrolysis of safflower (*Chartamus tinctorius* L.) seed press cake: part 1. “The effect of pyrolysis parameters on the products produções”, Biosource technology, Vol. 99, 2008.
- [92] Sensöz, S., Can, M., “Pyrolysis of pine (*Pinus Brutia Ten.*) Chips: 1. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on the product produções”, Energy sources, Vol. 24, 2002.
- [93] Sensöz, S., Demiral, I., Gerçel, F., “Olive bagasse (*Olea europea* L.) pyrolysis”, Biosource technology, Vol. 97, 2006.
- [94] Shihadeh, A., Hochgreb, S., “Diesel engine combustion of biomass pyrolysis oils”, Energy & Fuels, Vol. 14, 200.
- [95] Shuang, X., Zhihe, L., Boaming, L., Weiming, Y., Xueyuan, B., “Devolatilization characteristics of biomass at flash heating rate”, Fuel, Vol. 85, 2006.
- [96] Sipilä, K., Kuoppala, E., Fagernäs, L., Oasmaa, A., “Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils”, Biomass and Bioenergy, Vol. 14, 1998.
- [97] Scott, D., Piskorz, J., Bergougnou, M., A., Graham, R., Overend, R., P., “The role of temperature in the fast pyrolysis of cellulose and wood”, Ind. Chem. Res., Vol. 27, 1988.
- [98] Scott, D., S., Plskorz, J., Radiein, D., “Liquid products from the continuous flash pyrolysis of biomass”, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 24, 1985.
- [99] Thurner, F., Mann, U., “Kinetic investigation of wood pyrolysis”, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 20, 1981.
- [100] Tuncel, F., Gerçel, H., F., “Production and characterization of pyrolysis oils from *Euphorbia Macroclada*”, Energy sources, Vol. 26, 2004.
- [101] Wang, X., Kersten, S., R., A., Prins, W., Van Swaij, W., P., M., “Biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. Part 2: experimental validation of model results”, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 44, 2005.
- [102] Werther, J., “Combustion characteristics of wet sludge in a fluidized bed. Realise and combustion of the volatiles”, Fuel Vol. 75, pg 1-10.
- [103] Xianwen, D., Cguangzhi, W., Haibin, L., Yong, C., “The fast pyrolysis of biomass in CFB reactor”, Energy & Fuels, Vol. 14, 200.
- [104] Williams, P., T., Besler, S., “The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass”, Renewable Energy, Vol. 7, 1996.
- [105] Winter, F., Prah, M., E., Hofbauer, H., “Temperatures in a fuel particle burning in a fluidized bed: the effect of drying, devolatilization and char combustion”, Combustion and flame, Vol. 108, 1997.

- [106] Zandersons, J., Gravitis, J., Kokorevics, A., Zhurinsh, A., Bikovens, O., Tardenaka, A., Spince, B., “Studies of the Brazilian sugarcane bagasse carbonization process and products properties”, Biomass and bioenergy, Vol. 17, 1999.
- [107] Zanzi, R., Sjöström K., Bjömbom, E., “Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature”, Biomass and Bioenergy, Vol. 23, 2002.

Anexo A

Tabelas do cálculo da velocidade terminal das partículas

Tabela 1A. Dados para o cálculo da velocidade terminal de uma partícula de biomassa (d_p - diâmetro de partícula; $\rho_{particula}$ - massa volumica; g - aceleração da gravidade; P - pressão)

d_p (m)	0,0005
$\rho_{particula}$ (kg.m⁻³)	1200
g(m.s⁻²)	9,8
P (pa)	101325

Tabela 2A. Perfil de temperaturas usado para o cálculo da velocidade terminal de uma partícula

Altura (m)	Temperatura (°C)
0	405
0,32	405
0,8	532
1,14	720
1,34	799
1,55	827
1,7	773

Tabela 3A. Tabela de cálculo de velocidade terminal para uma partícula de biomassa ($\mu_{gás}$ - viscosidade o gás; Ga - número de Galileu; u_t - velocidade terminal)

Temperatura (K)	ΔAltura	$\rho_{gás}$ (kg.m-3)	$\mu_{gás}$ (kg/m*s)	Ga	$Ga^{(1/3)}$	$(Re/Cd)^{1/3}$	u_t (m/s)
400	1,8	0,988	2,279E-05	3,726E+03	1,550E+01	3,126E+00	2,235E+00
678	1,7	0,988	3,308E-05	1,768E+03	1,209E+01	2,362E+00	1,913E+00
805	1,55	0,988	3,709E-05	1,406E+03	1,120E+01	2,159E+00	1,816E+00
993	1,34	0,988	4,246E-05	1,073E+03	1,024E+01	1,937E+00	1,705E+00
1072	1,14	0,988	4,456E-05	9,743E+02	9,914E+00	1,862E+00	1,665E+00
1100	0,8	0,988	4,529E-05	9,431E+02	9,807E+00	1,837E+00	1,652E+00
1046	0,32	0,988	4,388E-05	1,005E+03	1,002E+01	1,886E+00	1,678E+00

Anexo B

Tabelas da calibração do sistema de alimentação de biomassa, carvão e ar

Calibração dos sistemas de alimentação, por via manual

A calibração dos sistemas de alimentação de biomassa manual foi efectuada do seguinte modo:

- a) Em primeiro lugar verificou-se a conformidade de cada um dos parafusos sem-fim, para o material a usar (de notar que foram concebidos parafusos sem-fim, com características diferentes, nomeadamente no que diz respeito ao tamanho do paço de cada um dos parafusos, para que os problemas de regularidade de alimentação fossem minimizados);
- b) Enchimento dos reservatórios com o material a alimentar em cada um dos parafusos sem-fim, com a granulometria adequada a cada parafuso sem-fim;
- c) Coloca-se um recipiente previamente pesado, no local de descarga de um parafuso, de modo a que a descarga se efectue directamente e sem perdas de massa, para dentro do recipiente;
- d) Seguidamente liga-se a instalação de controlo dos alimentadores;
- e) Liga-se o sistema de alimentação, põem-se o tempo a contar e ajusta-se o indicador do variador de velocidade, para o valor pretendido;
- f) O tempo mínimo de calibração para cada parafuso, deve situar-se nos 10 minutos, para minimizar problemas de irregularidade da alimentação;
- g) No final do tempo escolhido, pesa-se a massa de combustível transportada pelo alimentador, subtrai-se a tara do recipiente e divide-se pelo tempo decorrido de funcionamento do alimentador, para obter-se o caudal;
- h) Repete-se o procedimento, para todo o intervalo de operação do parafuso sem-fim, de modo a obter-se uma curva de calibração de caudal de combustível em função do indicador do variador de velocidade;

Pellets de resíduos florestais

Tabela 1B - obtidos de tempo e massa em função do indicador para a biomassa florestal

Indicador	Tempo (s)	Massa (kg)	Q_m (kg/h)
20	979	0,357	1,313
30	905	0,490	1,949
40	1039	0,754	2,613
50	916	0,826	3,246

Lama da estação de tratamento de águas residuais (ETAR) da PORTUCEL

Tabela 2B - Valores obtidos de tempo e massa em função do indicador para a lama proveniente da ETAR da PORTUCEL, para redutor de velocidade usado no motor de 1/20

Indicador	Tempo (s)	Massa (kg)	Q _m (kg/h)
10	0,250	0,043	0,172
20	0,183	0,065	0,355
30	0,167	0,090	0,540
40	0,167	0,114	0,684
50	0,200	0,180	0,900

Lama da ETAR da RENAULT

Tabela 3B - Valores obtidos de tempo e massa em função do indicador para a lama de ETAR da RENAULT (não usada nos ensaios), para redutor de velocidade usado no motor de 1/20

Indicador	Tempo (s)	Massa (kg)	Q _m (kg/h)
20	970	0,282	1,047
30	721	0,343	1,713
40	662	0,416	2,262
50	604	0,460	2,742

Carvão betuminoso

Tabela 4B - Valores obtidos de tempo e massa em função do indicador para o carvão betuminoso, para redutor de velocidade usado no motor de 1/40

Indicador	Tempo (h)	Massa (kg)	Q _m (kg/h)
10	0,250	0,056	0,224
20	0,183	0,081	0,442
30	0,167	0,116	0,696
40	0,167	0,150	0,900
50	0,200	0,226	1,130

- Procedimento experimental para obtenção da curva de calibração da Erro! A origem da referência não foi encontrada. é:

- Pesa-se uma determinada massa de um qualquer material e de seguida coloca-se esta no sensor de carga;
(Nota: atenção que o sensor quando mede valor de início já existe um valor de diferença de potencial que corresponde ao peso do suporte; ver **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**)

- b) Deixar estabilizar durante alguns segundos, ler e registar a diferença de potencial (Volt) com o multímetro. (este valor de saída do sensor de massa, será posteriormente o valor de leitura num qualquer equipamento de aquisição de dados que se pode associar);
- c) Repete-se este procedimento com um número crescente de material;
- d) Termina-se este procedimento quando o se verificar que a curva de calibração irá abarcar a gama de massas com que o sensor irá trabalhar;
- e) Deste modo, obtêm-se duas colunas, uma com a diferença de potencial (volt) e outra com massa (g);
- f) Representa-se num gráfico a coluna da massa (g) em função da diferença de potencial (volt) e utilizando um método estatístico de regressão linear, obtém-se uma recta de regressão, que irá ter um determinado valor de declive. Esta recta será então usada para traduzir da diferença de potencial (volt) para massa (g).

- Procedimento experimental para obtenção da ~~Erro!~~ **A origem da referência não foi encontrada.**

Para se efectuar o procedimento de calibração com este dispositivo, é necessário proceder do seguinte modo:

- a) Ligar o sensor com alguma antecedência, antes de efectuar as medições.
- b) Colocar o sensor de massa no local onde se irá efectuar a alimentação ao leito fluidizado ou ao equipamento a ser usado, de modo a que corresponda exactamente onde o combustível irá ser admitido.
- c) Colocar um dispositivo que permita a recolha do combustível. Este terá de ser seguro nos apoios de lado que o sensor apresenta. Ter em atenção que o dispositivo de recolha deverá estar livre e não apoiado em qualquer local que seja, isto para evitar alterações nos resultados.
- d) Ligar o dispositivo que adquire o sinal proveniente do sensor de massa, à placa de aquisição e ligar o computador.
- e) Aceder ao programa informático (calibr) que irá permitir gravar os dados num ficheiro que terá o nome de CMASS.dat
- f) Ligar a unidade de controlo do sistema de alimentação.
- g) Iniciar a alimentação.
- h) Seleccionar o indicador (Dinverter) com que se irá começar a alimentação. Iniciar a gravação dos dados e anotar o tempo em que foi iniciada a gravação dos dados.
- i) Deixar alimentar durante 10 a 15 minutos e mudar o indicador para o pretendido (não esquecer de anotar o tempo em que mudou o indicador).

Anexo C

Tabelas do balanço mássico ao leito fluidizado para os diferentes tipos de combustíveis

Tabela 1C. Valores calculados para a razão mássica actual de oxidante em relação ao combustível (W_a) e de razão mássica estequiométrica de oxidante em relação à mistura de combustível (W_s)

	25	50	75	100
W_s [kg O_2 estequiométrico / kg biom.]	1,484			
W_a [kg O_2 actual / kg biom.]	1,855	2,226	2,597	2,968

Tabela 0-2C. Cálculo da razão de ar por massa de biomassa

Excesso de ar	25	50	75	100
Quantidade de ar [kg ar/kg biom. bs]	7,960	9,560	11,150	12,740
Quantidade de ar [kg ar/kg biom. btq]	7,250	8,700	10,150	11,600

Tabela 3C. Cálculo da quantidade de biomassa a admitir al leito fluidizado para um caudal de ar de combustão de 250 l/min

250 (l/min)				
Excesso de ar	25	50	75	100
Quantidade de residuo [kg Residuo bs/h]	2,425	2,021	1,732	1,516
Quantidade de residuo [kg Residuo btq/h]	2,207	1,839	1,576	1,379

Balanço mássico ao leito fluidizado usando como combustível biomassa da ETAR da PORTUCEL e carvão (antracite)

Tabela 4C. Cálculo da composição elementar ponderada para os elementos químicos considerados para o cálculo do balanço mássico

Lama	Carvão	Elemento químico					
		Carbono	Hidrogénio	Oxigénio	Azoto	Enxofre	Cinza (w_{ZR})
100	0	0,456	0,051	0,232	0,044	0,013	0,204
80	20	0,536	0,044	0,194	0,036	0,013	0,177
50	50	0,657	0,032	0,137	0,025	0,013	0,136
20	80	0,777	0,021	0,081	0,014	0,012	0,095
0	100	0,857	0,014	0,043	0,006	0,012	0,068

Tabela 5C. Valores calculados para a razão mássica estequiométrica de oxidante em relação à mistura de combustível (W_s)

W_s [kg O ₂ estequiométrico / kg biom.]					
Lama	Carvão	25	50	75	100
100	0	1,405			
80	20	1,597			
50	50	1,885			
20	80	2,173			
0	100	2,365			

Tabela 6C. Valores calculados para a razão mássica actual de oxidante em relação ao combustível (W_a)

W_a [kg O ₂ actual / kg biom.]					
Lama	Carvão	25	50	75	100
100	0	1,756	2,108	2,459	2,810
80	20	1,996	2,395	2,795	3,194
50	50	2,356	2,827	3,298	3,770
20	80	2,716	3,259	3,802	4,345
0	100	2,956	3,547	4,138	4,729

Influência do teor em matéria volátil na queima de biomassa em leito fluidizado

Tabela 7C. Cálculo da razão de ar por massa de biomassa

		Excesso de ar							
		25		50		75		100	
Lama	Carvão	kg ar/kg biom. bs	kg ar/kg biom. btq	kg ar/kg biom. bs	kg ar/kg biom. btq	kg ar/kg biom. bs	kg ar/kg biom. btq	kg ar/kg biom. bs	kg ar/kg biom. btq
100	0	7,542	6,864	9,051	8,236	10,559	9,609	12,068	10,982
80	20	8,573	7,801	10,287	9,361	12,002	10,922	13,716	12,482
50	50	10,118	9,207	12,142	11,049	14,165	12,890	16,189	14,732
20	80	11,663	10,614	13,996	12,736	16,329	14,859	18,661	16,982
0	100	12,694	11,551	15,232	13,861	17,771	16,172	20,310	18,482

Tabela 8C. Cálculo da quantidade de biomassa a admitir al leito fluidizado para um caudal de ar de combustão de 250 l/min

250 (l/min)		Excesso de ar							
		25		50		75		100	
Lama	Carvão	Lama	Carvão	Lama	Carvão	Lama	Carvão	Lama	Carvão
100	0	2,561	0,000	2,134	0,000	1,829	0,000	1,601	0,000
80	20	1,690	0,563	1,408	0,469	1,207	0,402	1,056	0,352
50	50	0,954	0,954	0,795	0,795	0,682	0,682	0,596	0,596
20	80	0,414	1,242	0,345	1,035	0,295	0,887	0,258	0,776
0	100	0,000	1,522	0,000	1,268	0,000	1,087	0,000	0,951

Anexo D

Equações do balanço de energia

1. Balanço energético

1.1. Balanço energético no leito

Compartimento 1

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{\text{air}1^{\circ},0} \times \bar{c}_{\text{p,air}1^{\circ},0} \times (T_{\text{air}1^{\circ},0} - T^{\circ}) + \dot{m}_{\text{biom},2} \times \bar{c}_{\text{p,biom},2} \times (T_{\text{fg},2} - T^{\circ}) + \dot{m}_{\text{carb},2} \times \bar{c}_{\text{p,carb},2} \times (T_{\text{fg},2} - T^{\circ}) + \dot{m}_{\text{carb},1} \times \text{PCI}_{\text{carb},T^{\circ}} + \\ & + \dot{m}_{\text{volat,burn},1} \times \text{PCI}_{\text{volat},T^{\circ}} - \dot{G}_{\text{fg},1} \times \bar{c}_{\text{p,fg},1} \times (T_{\text{fg},1} - T^{\circ}) - \dot{m}_{\text{carb},1} \times \bar{c}_{\text{p,carb},1} \times (T_{\text{fg},1} - T^{\circ}) - A_{\text{W},r,1} \times U_{\text{W},1} \times (T_{\text{fg},1} - T_{\text{amb}}) + \\ & - \dot{m}_{\text{L,sar},1} \times \bar{c}_{\text{p,L,sar},1} \times (T_{\text{L,sar,out},1} - T_{\text{L,sar,in},1}) - \sigma \cdot A_{\text{W},r,1} \cdot (\epsilon_{\text{areia}} \cdot T_{\text{fg},1}^4 - \alpha_2 \cdot T_{\text{fg},1}^4) = 0 \end{aligned}$$

1.2. Balanço energético no 1º compartimento do *freeboard*

Compartimento 2

$$\begin{aligned} & \dot{G}_{\text{fg},1} \times \bar{c}_{\text{p,fg},1} \times (T_{\text{fg},1} - T^{\circ}) + \dot{m}_{\text{biom},3} \times \bar{c}_{\text{p,biom},3} \times (T_{\text{fg},3} - T^{\circ}) + \dot{m}_{\text{carb},3} \times \bar{c}_{\text{p,carb},3} \times (T_{\text{fg},3} - T^{\circ}) + \dot{m}_{\text{carb,burn},2} \times \text{PCI}_{\text{carb},T^{\circ}} + \\ & + \dot{m}_{\text{volat,burn},2} \times \text{PCI}_{\text{volat},T^{\circ}} - \dot{G}_{\text{fg},2} \times \bar{c}_{\text{p,fg},2} \times (T_{\text{fg},2} - T^{\circ}) - \dot{m}_{\text{carb},2} \times \bar{c}_{\text{p,carb},2} \times (T_{\text{fg},2} - T^{\circ}) - \dot{m}_{\text{volat},2} \times \bar{c}_{\text{p,volat},2} \times (T_{\text{fg},2} - T^{\circ}) + \\ & - A_{\text{W},r,2} \times U_{\text{W},r,2} \times (T_{\text{fg},2} - T_{\text{amb}}) - \dot{m}_{\text{L,sar},2} \times \bar{c}_{\text{p,L,sar},2} \times (T_{\text{L,sar,out},2} - T_{\text{L,sar,in},2}) - \sigma \cdot A_{\text{S},1} \cdot (\epsilon_2 \cdot T_{\text{fg},2}^4 - \alpha_2 \cdot T_{\text{fg},1}^4) \\ & - \sigma \cdot A_{\text{S},3} \cdot (\epsilon_2 \cdot T_{\text{fg},2}^4 - \alpha_2 \cdot T_{\text{fg},3}^4) = 0 \end{aligned}$$

1.3. Balanço energético no compartimento do *freeboard* onde ocorre adição do combustível e do ar 2º

Compartimento 3

$$\begin{aligned} & \dot{G}_{fg,2} \times \bar{c}_{p,fg,2} \times (T_{fg,2} - T^\circ) + \dot{m}_{air\ 2^\circ,4} \times \bar{c}_{p,air\ 2^\circ,4} \times (T_{air\ 2^\circ,4} - T^\circ) + \dot{m}_{biom,tubo\ air\ 2^\circ} \times \bar{c}_{p,biom,tubo\ air\ 2^\circ} \times (T_{air\ 2^\circ,4} - T^\circ) + \\ & + \dot{m}_{carb,burn,3} \times PCI_{carb,T^\circ} + \dot{m}_{volat,burn,3} \times PCI_{volat,T^\circ} - \dot{G}_{fg,3} \times \bar{c}_{p,fg,3} \times (T_{fg,3} - T^\circ) - \dot{m}_{carb,3} \times \bar{c}_{p,carb,3} \times (T_{fg,3} - T^\circ) + \\ & - \dot{m}_{volat,3} \times \bar{c}_{p,volat,3} \times (T_{fg,3} - T^\circ) - A_{W,r,3} \times U_{W,r,3} \times (T_{fg,3} - T_{amb}) - \dot{m}_{L,sar,2} \times \bar{c}_{p,L,sar,2} \times (T_{L,sar,out,2} - T_{L,sar,in,2}) + \\ & - \sigma \cdot A_{S,4} \cdot (\epsilon_3 \cdot T_{fg,3}^4 - \alpha_3 \cdot T_{fg,4}^4) = 0 \end{aligned}$$

1.4. Balanço energético no compartimento do *freeboard* atravessado pelo tubo do ar 2º

Compartimento 4

1.4.1. Balanço energético ao gás de combustão

$$\begin{aligned} & \dot{G}_{fg,3} \times \bar{c}_{p,fg,3} \times (T_{fg,3} - T^\circ) + \dot{m}_{carb,3} \times \bar{c}_{p,carb,3} \times (T_{fg,3} - T^\circ) + \dot{m}_{volat,3} \times \bar{c}_{p,volat,3} \times (T_{fg,3} - T^\circ) + \dot{m}_{carb,burn,4} \times PCI_{carb,T^\circ} + \dot{m}_{volat,burn,4} \times PCI_{volat,T^\circ} + \\ & - \dot{G}_{fg,4} \times \bar{c}_{p,fg,4} \times (T_{fg,4} - T^\circ) - \dot{m}_{carb,4} \times \bar{c}_{p,carb,4} \times (T_{fg,4} - T^\circ) - \dot{m}_{volat,4} \times \bar{c}_{p,volat,4} \times (T_{fg,4} - T^\circ) - A_{W,r,4} \times U_{W,r,4} \times (T_{fg,4} - T_{amb}) + \\ & - A_{W,air\ 2^\circ,4} \times h_{W,air\ 2^\circ,4} \times (T_{fg,4} - T_{air\ 2^\circ,4}) - \dot{m}_{L,sar,4} \times \bar{c}_{p,L,sar,4} \times (T_{L,sar,out,4} - T_{L,sar,in,4}) - \sigma \cdot A_{S,5} \cdot (\epsilon_4 \cdot T_{fg,4}^4 - \alpha_4 \cdot T_{fg,5}^4) = 0 \end{aligned}$$

1.4.2. Balanço energético ao ar secundário

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{air\ 2^\circ,5} \times \bar{c}_{p,air\ 2^\circ,5} \times (T_{air\ 2^\circ,5} - T^\circ) + \dot{m}_{biom,tubo\ air\ 2^\circ,5} \times \bar{c}_{p,biom,tubo\ air\ 2^\circ,5} \times (T_{fg,5} - T^\circ) - \dot{m}_{air\ 2^\circ,4} \times \bar{c}_{p,air\ 2^\circ,4} \times (T_{air\ 2^\circ,4} - T^\circ) \\ & - \dot{m}_{biom,tubo\ air\ 2^\circ,4} \times \bar{c}_{p,biom,tubo\ air\ 2^\circ,4} \times (T_{fg,4} - T^\circ) + A_{W,air\ 2^\circ,4} \times h_{W,air\ 2^\circ,4} \times (T_{fg,4} - T_{air\ 2^\circ,4}) \end{aligned}$$

1.5. Balanço Energético no compartimento do freeboard atravessado pelo tubo do ar 2º e onde se situa o ponto inferior do permutador de calor gás-água

Compartimento 5

1.5.1. Balanço energético ao gás de combustão

$$\begin{aligned} & \dot{G}_{fg,4} \times \bar{c}_{p,fg,4} \times (T_{fg,4} - T^\circ) + \dot{m}_{carb,4} \times \bar{c}_{p,carb,4} \times (T_{fg,4} - T^\circ) + \dot{m}_{volat,4} \times \bar{c}_{p,volat,4} \times (T_{fg,4} - T^\circ) + \dot{m}_{carb,burn,5} \times PCI_{carb,T^\circ} + \dot{m}_{volat,burn,5} \times PCI_{volat,T^\circ} + \\ & - \dot{G}_{fg,5} \times \bar{c}_{p,fg,5} \times (T_{fg,5} - T^\circ) - \dot{m}_{carb,5} \times \bar{c}_{p,carb,5} \times (T_{fg,5} - T^\circ) - \dot{m}_{volat,5} \times \bar{c}_{p,volat,5} \times (T_{fg,5} - T^\circ) - A_{W,r,5} \times h_{W,r,5} \times (T_{fg,5} - T_{amb}) + \\ & - A_{W,air\ 2^\circ,5} \times h_{W,air\ 2^\circ,5} \times (T_{fg,5} - T_{air\ 2^\circ,5}) - A_{W,pf-up,5} \times h_{W,pf-up,5} \times (T_{fg,5} - T_{L,pf-up,5}) - \dot{m}_{L,sar,5} \times \bar{c}_{p,L,sar,5} \times (T_{L,sar,out,5} - T_{L,sar,in,5}) \\ & - \sigma \cdot A_{S,6} \cdot (\epsilon_5 \cdot T_{fg,5}^4 - \alpha_5 \cdot T_{fg,6}^4) = 0 \end{aligned}$$

1.5.2. Balanço energético ao ar secundário

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{air\ 2^\circ,6} \times \bar{c}_{p,air\ 2^\circ,6} \times (T_{air\ 2^\circ,6} - T^\circ) + \dot{m}_{biom,tubo\ air\ 2^\circ,6} \times \bar{c}_{p,biom,tubo\ air\ 2^\circ,6} \times (T_{air\ 2^\circ,6} - T^\circ) - \dot{m}_{air\ 2^\circ,5} \times \bar{c}_{p,air\ 2^\circ,5} \times (T_{air\ 2^\circ,5} - T^\circ) + \\ & - \dot{m}_{biom,tubo\ air\ 2^\circ,5} \times \bar{c}_{p,biom,tubo\ air\ 2^\circ,5} \times (T_{air\ 2^\circ,5} - T^\circ) + A_{W,air\ 2^\circ,5} \times h_{W,air\ 2^\circ,5} \times (T_{fg,5} - T_{air\ 2^\circ,5}) = 0 \end{aligned}$$

1.5.3. Balanço energético à água no permutador do freeboard

$$\dot{m}_{L,pf-down,6} \times \bar{c}_{p,L,pf-down,6} \times (T_{L,pf-down,6} - T^\circ) - \dot{m}_{L,pf-up,5} \times \bar{c}_{p,L,pf-up,5} \times (T_{L,pf-up,5} - T^\circ) + A_{W,pf-up,5} \times h_{W,pf-up,5} \times (T_{fg,5} - T_{L,pf-up,5}) = 0$$

1.6. Balanço Energético no compartimento do freeboard atravessado pelo tubo do ar 2º e pelo permutador de calor gás-água

Compartimento 6

1.6.1. Balanço energético ao gás de combustão

$$\begin{aligned} & \dot{G}_{fg,5} \times \bar{c}_{p,fg,5} \times (T_{fg,5} - T^\circ) + \dot{m}_{carb,5} \times \bar{c}_{p,carb,5} \times (T_{fg,5} - T^\circ) + \dot{m}_{volat,5} \times \bar{c}_{p,volat,5} \times (T_{fg,5} - T^\circ) + \dot{m}_{carb,burn,6} \times PCI_{carb,T^\circ} + \dot{m}_{volat,burn,6} \times PCI_{volat,T^\circ} + \\ & - \dot{G}_{fg,6} \times \bar{c}_{p,fg,6} \times (T_{fg,6} - T^\circ) - \dot{m}_{carb,6} \times \bar{c}_{p,carb,6} \times (T_{fg,6} - T^\circ) - \dot{m}_{volat,6} \times \bar{c}_{p,volat,6} \times (T_{fg,6} - T^\circ) - A_{W,r,6} \times U_{W,r,6} \times (T_{fg,6} - T_{amb}) + \\ & - A_{W,air\ 2^\circ,6} \times h_{W,air\ 2^\circ,6} \times (T_{fg,6} - T_{air\ 2^\circ,6}) - A_{W,pf-down,6} \times h_{W,pf-down,6} \times (T_{fg,6} - T_{L,pf-down,6}) - A_{W,pf-up,6} \times h_{W,pf-up,6} \times (T_{fg,6} - T_{L,pf-up,6}) + \\ & - \dot{m}_{L,sar,6} \times \bar{c}_{p,L,sar,6} \times (T_{L,sar,out,6} - T_{L,sar,in,6}) + \epsilon_{ar} \times \sigma \times A_{comprt\ 6} \times (T_{fg,6}^4 - T_{fg,5}^4) = 0 \end{aligned}$$

1.6.2. Balanço energético ao ar secundário

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{air\ 2^\circ,7} \times \bar{c}_{p,air\ 2^\circ,7} \times (T_{air\ 2^\circ,7} - T^\circ) + \dot{m}_{biom,tubo\ air\ 2^\circ,7} \times \bar{c}_{p,biom,tubo\ air\ 2^\circ,7} \times (T_{air\ 2^\circ,7} - T^\circ) + A_{W,air\ 2^\circ,6} \times h_{W,air\ 2^\circ,6} \times (T_{fg,6} - T_{air\ 2^\circ,6}) + \\ & - \dot{m}_{air\ 2^\circ,6} \times \bar{c}_{p,air\ 2^\circ,6} \times (T_{air\ 2^\circ,6} - T^\circ) - \dot{m}_{biom,tubo\ air\ 2^\circ,6} \times \bar{c}_{p,biom,tubo\ air\ 2^\circ,6} \times (T_{air\ 2^\circ,6} - T^\circ) = 0 \end{aligned}$$

1.6.3. Balanço energético à água no permutador do freeboard

1.6.3.1. Água no sentido descendente

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{L,pf-down,7} \times \bar{c}_{p,L,pf-down,7} \times (T_{L,pf-down,7} - T^\circ) + A_{W,pf-down,6} \times h_{W,pf-down,6} \times (T_{fg,6} - T_{L,pf-down,6}) + \\ & - \dot{m}_{L,pf-down,6} \times \bar{c}_{p,L,pf-down,6} \times (T_{L,pf-down,6} - T^\circ) = 0 \end{aligned}$$

1.6.3.2. Água no sentido ascendente

$$\dot{m}_{L,pf-up,5} \times \bar{c}_{p,L,pf-up,5} \times (T_{L,pf-up,5} - T^{\circ}) + A_{W,pf-up,6} \times h_{W,pf-up,6} \times (T_{fg,6} - T_{L,pf-up,6}) + \\ - \dot{m}_{L,pf-up,6} \times \bar{c}_{p,L,pf-up,6} \times (T_{L,pf-up,6} - T^{\circ}) = 0$$

Nomenclatura do anexo D

		Unidades
$A_{\text{comprt } j}$	- área da secção do compartimento j	m^2
$A_{W,r,j}$	- área das paredes do compartimento j	m^2
$A_{W \text{ air } 2^\circ, j}$	- área do tubo de ar secundário no compartimento j	m^2
$A_{S,j}$	- área da secção horizontal do compartimento j	m^2
$\bar{c}_{p,\text{air } 1^\circ, 0}$	- capacidade calorífica do ar primário a pressão constante	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\bar{c}_{p,\text{biomassa}, j}$	- capacidade calorífica a pressão constante da biomassa no compartimento j a pressão constante	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\bar{c}_{p,L,\text{sar}, j}$	- capacidade calorífica da água de arrefecimento da sonda no compartimento j a pressão constante	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\bar{c}_{p,L,\text{pf-down}, j}$	- capacidade calorífica da água no compartimento j a pressão constante no sentido descendente	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\bar{c}_{p,L,\text{pf-up}, j}$	- capacidade calorífica da água no compartimento j a pressão constante no sentido ascendente	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\bar{c}_{p,\text{carb}, j}$	- capacidade calorífica do carbonizado no compartimento j a pressão constante	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\bar{c}_{p,\text{volat}, j}$	- capacidade calorífica dos voláteis no compartimento j a pressão constante	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\dot{G}_{fg, j}$	- caudal de gases de combustão que sai ou entra no compartimento j	kg.s^{-1}
$h_{W \text{ air } 2^\circ, j}$	- coeficiente de transferência da calor para o tubo de ar secundário	$\text{J.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
$U_{W,r,j}$	- coeficiente de transferência da calor para as paredes do reactor	$\text{J.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
$h_{W \text{ pf-up}, j}$	- coeficiente de transferência do freeboard para o permutador de calor no sentido ascendente	$\text{J.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
$h_{W \text{ pf-down}, j}$	- coeficiente de transferência do freeboard para o permutador de calor no sentido descendente	$\text{J.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
$\dot{m}_{\text{air } 1^\circ, 0}$	- caudal de ar primário	kg.s^{-1}
$\dot{m}_{\text{carb}, j}$	- caudal de carbonizado que entra ou sai do compartimento j	kg.s^{-1}
$\dot{m}_{\text{volat}, j}$	- caudal de voláteis que entra ou sai do compartimento j	kg.s^{-1}
$\dot{m}_{L,\text{sar}, j}$	- caudal de água de arrefecimento da sonda no compartimento j	K
$\dot{m}_{\text{air } 2^\circ, j}$	- caudal de ar secundário no compartimento j	kg.s^{-1}

Influência do teor em matéria volátil na queima de biomassa em leito fluidizado

$\dot{m}_{\text{carb,burn},j}$	- caudal de carbonizado que arde no compartimento j	kg.s^{-1}
$\dot{m}_{\text{volat,burn},j}$	- caudal de voláteis que ar de no compartimento j	kg.s^{-1}
$\dot{m}_{\text{carb},j}$	- caudal de carbonizado que entra ou sai do compartimento j	kg.s^{-1}
$\dot{m}_{\text{L,pf-down},j}$	- caudal de água no permutador que circula no sentido descendente	kg.s^{-1}
$\dot{m}_{\text{L,pf-up},j}$	- caudal de água no permutador que circula no sentido ascendente	kg.s^{-1}
$T_{\text{air}1^{\circ},0}$	- temperatura do ar primário	K
T°	- temperatura de referência (273)	K
T_{amb}	- temperatura ambiente (298)	K
$T_{\text{fg},j}$	- temperatura no compartimento j (incógnita no modelo de balanço de energia)	K
$T_{\text{L,sar,out},j}$	- temperatura de saída da água na sonda no compartimento j	K
$T_{\text{L,sar,in},j}$	- temperatura de saída da água na sonda no compartimento j	K
$T_{\text{air}2^{\circ},j}$	- temperatura do ar secundário no compartimento j	K
$T_{\text{L,pf-dow},j}$	- temperatura da água do permutador de calor no sentido descendente	K
$T_{\text{L,pf-up},j}$	- temperatura da água do permutador de calor no sentido ascendente	K
$\text{PCI}_{\text{char},T^{\circ}}$	- poder calorífico inferior do carbonizado	J.kg^{-1}
$\text{PCI}_{\text{volat},T^{\circ}}$	- poder calorífico inferior dos voláteis	J.kg^{-1}
$\epsilon_{\text{aço}}$	- emissividade do aço	(-)
ϵ_{ar}	- emissividade do ar	(-)
ϵ_{areia}	- emissividade da areia	(-)
σ	- constante de Boltzman	$\text{J.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-4}$
